ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

103917

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
C. M. GULDBERG IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG,
H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND
N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

VIERUNDDREISIGSTER BAND

MIT 127 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1900.

Inhalt des vierunddreissigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 3. Juli 1900.

Seite

J. Th. Hewitt, Über die Beziehung zwischen der Konstitution und der Fluorescenz einiger Substanzen. (Mit 2 Figuren im Text.) 1

J. Forchheimer, Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Salz- und Säurelösungen 20

J. W. Brühl, Über tautomere Umwandlungen in Lösungen 31

E. Cohen, Zur Thermodynamik der Normalelemente 62

E. Cohen, Die vermeintliche Identität des roten und gelben Quecksilberoxyds. (Mit 2 Figuren im Text.) 69

H. Ebert und *B. Hoffmann*, Über die Phosphorescenz des Phosphorpentoxyds 80

O. Schönrock, Über die Abhängigkeit der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur. (Mit 3 Figuren im Text.) 87

W. Stortenbeker, Über die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen III. (Mit 10 Figuren im Text.) 108

Referate:

Arons, L., Über den elektrischen Lichtbogen zwischen Metallelektroden in Stickstoff und Wasserstoff 128

Calvert, H. T., Die Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffsuperoxyds 124

Donle, W., Eine selbstthätige Sprengelsche Quecksilberluftpumpe 128

Drude, P., Zur Elektronentheorie der Metalle: 1. Teil 125

Eckardt, M., Bestimmung der Volumenänderung von Rubidium beim Schmelzen 128

Hirsch, R. v., Störungen am kritischen Punkt von reinen Flüssigkeiten und Mischungen . . 127

Lenard, P., Über Wirkungen des ultravioletten Lichtes auf gasförmige Körper 125

Marek, W., Elektromotorische Kraft des Clark- und Weston-Elementes 124

Martens, F. F., Neue Analysator- oder Messvorrichtungen für Saccharimeter 128

Meyer, St., Bestimmung einiger Magnetisierungszahlen 127

Derselbe, Über Atommagnetismus und Molekularmagnetismus 127

Morris-Airey, H., Ein Versuch zur Hypothese der elektrolytischen Leitung in Geissler-Röhren 124

Rayleigh, L., Über den Durchgang von Argon durch dünne Kautschuckhäutchen 124

Rutherford, E., Ein von Thoriumverbindungen ausgestrahlter radioaktiver Stoff 126

Derselbe: Radioaktivität erzeugt in Stoffen durch die Wirkung von Thoriumverbindungen . 126

Spiers, F. S., Kontaktelektrizität 126

Heft 2.

Ausgegeben am 17. Juli 1900.

S. Brussoff, Über die Geschwindigkeit der Bildung der Olefine aus den aliphatischen Jodüren. (Mit 5 Figuren im Text.) 129

W. Sagrebin. Über die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der einfachen Äther 149

Seite

N. Menschukint, Zur Frage über den Einfluss chemisch indifferenter Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeiten 157
G. Bakker, Bemerkung zur „Thermodynamischen Theorie der Kapillarität von van der Waals“ 168
E. Cohen, Theorie der Umwandlungselemente dritter Art. (Erste Mitteilung) 179
J. Tafel, Über den Verlauf der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung. (Mit 24 Figuren im Text.) 187
G. Buchböck, Über den Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit. (Mit 1 Figur im Text) 229
W. Ostwald, Über Oxydationen mittels freien Sauerstoffs 248

Referate:

Czepinski, V., Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle 255
Galt, A., Verbindungswärme von Metallen bei der Bildung von Legierungen 253
Lorenz, R., Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle 256
Lottermoser, A., Zur Kenntnis kolloidaler Metalle (kolloidales *Bi* und *Cu*). 254
Maurain, Ch., Über die Vernarbung der Krystalle und den Einfluss des Lösungsmittels auf ihre Bildung 253
Schneider, R., Über das Wismutoxydul und das Wismutsulfür 254
Stokes, H. N., Über die Metaphosphimsäuren 254
Thomsen, J., Zersetzbarkeit der Alkali enthaltenden Lösungen der unterchlorigen Säure . . 254
Thomson, J. J., Über Herrn Morris-Aireys Mitteilung über elektrolytische Fortführung in Gasen 253
Werner, A., Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XV. Abhandlung: Über Chlorosalze 255

Heft 3.

Ausgegeben am 31. Juli 1900.

B. Woringer, Über die Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern. (Mit 5 Figuren im Text.) 257
R. Wegscheider, Über die Umlagerung des Cinchonins. (Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung.) 290
P. Duhem, Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik VI. Das Härten, Anlassen und Schmieden der Metalle. (Mit 20 Figuren im Text.) 312
K. Stöckl und *L. Vanino*, Zur Kenntnis kolloidaler Metalllösungen. Erwiderung auf Zsigmondys Angriff. 378

Bücherschau.

Abegg, R., und Herz, W., Chemisches Praktikum 381
Anschütz, R., V. von Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 1. Band: Chemie der Fettkörper 384
Drude, P., Lehrbuch der Optik 380
Effront, J., Die Diastasen und ihre Rolle in der Praxis. 1. Band: Die Enzyme der Kohlehydrate und die Oxydasen 384
Hollemann, A., Lehrbuch der anorganischen Chemie 382
Jones, H. C., The Theory of Electrolytic Dissociation and some of its Applications 381
Pfannhauser, W., Elektroplatierung, Galvanoplastik und Metallpolierung. Vierte Auflage des Werkes: „Die Galvanische Metallplatierung“, bearbeitet von W. Pfannhauser sen. und Dr. W. Pfannhauser jun. 383

Berichtigung 384

Heft 4.

Ausgegeben am 17. August 1900.

Seite

W. Hittorf, Über die Passivität der Metalle. (Mit 2 Figuren im Text.) . . 385
Vl. v. Türin, Über den Betrag, um welchen die Wechselwirkungen der Ionenladungen den osmotischen Druck vermindern. (Mit 1 Figur im Text.) 403
A. Findlay, Theorie der fraktionierten Fällung von Neutralsalzen und ihre Anwendung in der analytischen Chemie. (Mit 2 Figuren im Text.) . . 409
H. W. Bakhuis Roozeboom, Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre. (Mit 6 Figuren im Text.) 437
R. Luther und *D. R. Wilson*, Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen. I 488
W. Ostwald, Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper 495

Referate.

Bemmelen, J. M. van, Die Absorption. IV. Abhandlung: Die Isotherme des kolloidalen Eisenoxyds bei 15° 505
Deichler, Chr., Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismutperoxyde 504
Hempel, W., Über die Absorption des Stickstoffs 507
Herz, W., Über den Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats 504
Hoeper, V., Über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxydgases 507
Jones, L. Cleveland, Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Borsäure 505
Rosenheim, A., Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren . 505
Schultze, H. S., Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink 506
Schultze, H. S., Über das Leitvermögen von geschmolzenem Chlorzink 506
Vèzes, M., Die Verflüchtigung des Osmiums im Luft- und Sauerstoffstrome 505
Weinland, R. F., und J. Alfa, Über fluorierte Phosphate, Sulfate, Tellurate und Dithionate 508
Derselbe, und O. Lauenstein, Über Fluorjodate 504
Dieselben, Über Fluormanganite 504

Bücherschau.

Formanek, J., Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe 508
Moissan, H. M., Le Fluor et ses composés 511
Oppenheimer, C., Die Fermente und ihre Wirkungen 509
Sachs, W., Die Kohlenoxydvergiftung in ihrer klinischen, gerichtsärztlichen und hygieinischen Bedeutung 508

Heft 5.

Ausgegeben am 7. September 1900.

F. Haber, Über die Autoxydation. (I. Mitteilung.) 513
G. Mie, Ein Beispiel zum Poyntingschen Theorem. (Mit 5 Figuren im Text.) 522
A. Gockel, Über die Beziehungen zwischen Polarisation und Stromdichte in festen und geschmolzenen Salzen. (Mit 6 Figuren im Text.) 529
F. Kohlrausch, Modell zur Ionenbewegung. (Mit 1 Figur im Text.) . . . 559
L. Ramberg, Über die Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäure und α-Phenylsulfonpropionsäure in wässeriger Lösung, ein Beitrag zur chemischen Kinetik. (Mit 2 Figuren im Text.) 561
E. Beckmann, Über Spektrallampen. I. (Mitteilungen aus dem Laborat. für angewandte Chemie der Universität Leipzig.) (Mit 6 Figuren im Text.) 593
E. Cohen, Zur Thermodynamik der Normalelemente. (II. Mitteilung.) (Mit 1 Figur im Text.) 612

Seite

E. Cohen, Die Metastabilität des Weston-Kadmiumelements und dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement. (Mit 3 Figuren im Text.) 621

Referate.

Barnes, J., Über die Berechnung der Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen, welche Chlorwasserstoff und Schwefelsäure enthalten 636
Berthelot, D., Über den Wert des Binnendrucks in den Gleichungen von van der Waals und Clausius 639
Derselbe, Über das Kovolum in der Zustandsgleichung der Flüssigkeiten 640
Bodländer, G., Über feste Lösungen 639
Boudouard, O., Zahlenmässige Gesetze der chemischen Gleichgewichte 640
Brauns, R., Ein neues Kontaktgestein aus dem Kaiserstuhl 638
Eppler, A., Beiträge zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestande 636
Fedorow, E. v., Neue Auffassung der Syngonie 636
Derselbe, Aus dem Gebiete des Hypothetischen 637
Fock, A., Über das krystallographische Verhalten der optisch aktiven Körper und ihrer racemischen Verbindungen 637
Goldschmidt, V., Über Krystallsysteme, deren Definition und Erkennung 637
Herz, W., Über Gleichgewichtserscheinungen zwischen Manganohydroxyd und Ammoniumsalzen 634
Katzer, F., Über die rote Farbe von Schichtgesteinen 638
Küster, F. W., u. A. Thiel, Über ein neues Hydrat des Kaliumferrosulfats und über die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Hydrate dieses Salzes 632
Dieselben, Über das Schmelzen des Natriumthiosulfats, ein Beitrag zur Kenntnis der Hydrate 635
Le Chatelier, H., Anwendung des Phasengesetzes auf Legierungen und Gesteine 639
Leidié, E., Über die Rhodicyanide 640
Oechsner de Coninck, Über die Allotropie des Benzophenons 639
Pope, W. J., u. St. J. Peachy, Eine neue partiell racemische Verbindung 636
Rosenheim, A., Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren . . 632
Derselbe u. E. A. Sasserath, Zur Kenntnis des Osmiums 633
Spring, W., Über die eisenhaltigen Farbstoffe sedimentärer Erdboden 638
Derselbe, Über die Ursache der Farblosigkeit gewisser klarer natürlicher Gewässer 639
Tutton, A. E., Ein Kompensationsinterferenzdilatometer und Die thermische Ausdehnung von reinem, krystallisiertem Nickel und Kobalt 637
Viola, C., Homogenität und Ätzung 637
Weber, O. H., Über die Änderungen der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Metalle 634
Werner, A., Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVI. Mitteilung: Über komplexe Kobaltammoniakverbindungen 632
Derselbe, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVII. Mitteilung 633
Derselbe, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVIII. Mitteilung . . . 634
Derselbe, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XIX. Mitteilung: Über Platinoxalatoverbindungen 635

Heft 6.

Ausgegeben am 18. September 1900.

W. Löb, Studien über elektrolytische Reduktionen. (Mit 4 Figuren im Text.) 641
A. de Hemptinne, Beeinflusst der Magnetismus chemische Reaktionen? (Mit 3 Figuren im Text.) 669
P. Duhem, Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik. VII. (Mit 2 Figuren im Text.) 683
E. Bose, Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase. (Mit 11 Figuren im Text.) 701

Bücherschau.

Coux, H. de la, L'eau dans l'industrie 762
Köppe, H., Physikalische Chemie in der Medizin 762
Lewes, Vivian B., Acetylene 761

Über die Beziehung zwischen der Konstitution und der Fluorescenz einiger Substanzen.

Von

John Theodore Hewitt.

(Mit 2 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

Obwohl die Beziehungen zwischen der Farbe und der Konstitution gefärbter Substanzen Veranlassungen zu verschiedenen Spekulationen gegeben haben, ist das Phänomen der Fluorescenz von wenigen Forschern mit Hinsicht auf die Struktur betrachtet worden. Erst vor weniger als drei Jahren hat Richard Meyer[1]) den Versuch gemacht, die Fluorescenz von Substanzen, „welche dem Auge ohne weiteres als gefärbt erscheinen", mit deren Konstitutionen zu vergleichen. Er hat bei dieser Gelegenheit den Ausdruck Fluorophor eingeführt, welches Wort eine Atomgruppierung, die die Fluorescenz bedingt, bezeichnen soll; man erinnert sich sofort an den Chromophoren von Witt[2]). Während Witt die Ursache der Farbe in gewissen Gruppen (z. B. NO_2, $-N{=}N-$, u. s. w.) sieht, so sollen nach Meyer gewisse Gruppierungen, wie der Pyronring in Fluoresceïn, die Fluorescenz derselben hervorrufen.

Es ist seit ungefähr zwölf Jahren allgemein anerkannt worden, dass die organischen Farbstoffe zum grössten Teil chinoid konstituiert sind[3]), obwohl man kaum im stande zu erklären ist, warum gerade Substanzen, welche doppelte Bindungen besitzen, die Eigenschaft von auswählender Absorption im sichtbaren Teile des Spektrums zeigen sollten, d. h. strahlende Energie zwischen den Wellenlängen 7600 und 3900 m^{-10} absorbieren. Im physikalischen Sinne, dass die Farbe nur durch auswählende Absorption bedingt wird, darf man sagen, dass fast alle Substanzen gefärbt sind, selbst die einfachsten anorganischen Substanzen bei irgend welcher Temperatur nehmen Energie von bestimmter

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 468 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 522 (1876).

[3]) Armstrong, Proc. Chem. Soc. **4**, 27 (1888); **8**, 101. 103. 143. 189. 194 (1892); **9**, 52. 55. 63. 206 (1893); **12**, 42 (1896). — Nietzki, Organische Farbstoffe (1889). Man vergleiche hiermit Hartley, Proc. Chem. Soc. **8**, 188 (1892).

Wellenlänge auf[1]), obwohl der rein subjektive Eindruck von Farben nicht notwendig ist. Es ist daher unmöglich, eine scharfe Grenze zwischen gefärbten und ungefärbten Verbindungen vom physikalischen Standpunkte aus zu ziehen, trotzdem ist sie eine bequeme Eigenschaft mancher Substanzen, da sie Licht im sichtbaren Spektrum aufnehmen.

Fluorescenz ist in ihrer Natur von der Farbe ganz verschieden; die Farbe einer Verbindung wird nur durch die Absorption von Energie bestimmter Wellenlänge oder Wellenlängen und Durchgang der übrigen nicht absorbierten Energie bedingt, während im Falle von fluorescierenden Substanzen Energie von einer Wellenlänge aufgenommen und mit einer anderen Schwingungszahl abgegeben wird[2]). Die Moleküle einer gefärbten Substanz brauchen nur mit solcher Frequenz zu oszillieren, dass strahlende Energie von einer Wellenlänge zwischen den Grenzen 7600 und 3900 m^{-10} aufgenommen wird, diese Energie wird von den Molekülen absorbiert und bewirkt eine Erhöhung ihrer Temperatur und jene des Lösungsmittels, von welchen sie gelöst werden. Für eine fluorescierende Substanz ist es aber notwendig, dass sie in zwei Zuständen existenzfähig sei, um dass die Substanz in einer Form Energie aufnehme und dieselbe mit veränderter Wellenlänge in anderer Form abgebe. Ein solcher Formwechsel ist nur zu erwarten von solchen Substanzen, welche Tautomerie zeigen. Es ist leicht begreiflich, dass ein Molekül einer solchen

---

[1]) Armstrong sagt betreffs der Konstitution gefärbter Verbindungen (Proc. Chem. Soc. **8**, 101. 1892): „That in the case of coloured compounds which have been fairly well studied, it is so generally true that a quinonoïd structure is applicable, that the reconsideration of the formula of any coloured substance is warrantable if it do not come within the rule. The term „quinonoïd" must however be understood to include compounds of the type of benzil and it is to be noted that in the case of closed chain compounds, it appears to be essential that at least one of the quinonoïd carbon atoms be associated with a dyad radicle, and that the ring itself be unsaturated: the presence of two ortho-or para-carbonyl groups in a saturated ring apparently does not condition colour."

[2]) Diese Definition der Fluorescenz stimmt nicht mit der Armstrongschen Ansicht, nach welcher Fluorescenz „the beginning of colour" oder „a feeble manifestation of that which we ordinarily describe as colour" sei (Proc. Chem. Soc. **8**, 191. 1892). An anderer Stelle sagt Armstrong: „The recognition of the quinonoïd character of such eminently fluorescent substances as the fluoresceïns and rhodamines may be claimed as a most important argument on behalf of the view that fluorescence is a form of colour, indeed that — taken in conjunction with other facts — it goes far towards justifying the contention that all quinonoïd derivatives would be visibly fluorescent, were it not that, as in the case of certain quinine salts, as Hartley has pointed ont, the rays which are the cause of the fluorescence sometimes become absorbed in the solution (Proc. Chem. Soc. **9**, 54 1893).

tautomeren Substanz Energie von einer Wellenlänge im Moment seiner Transition aufnehmen und seiner zweiten Konstitution entsprechend dieselbe Energie mit einer ganz anderen Wellenlänge im nächsten Augenblick abgeben sollte, d. h. man darf an ein Molekül denken, welches blaues Licht aufnimmt und grünes abgiebt.

Es giebt noch einen Fall, welcher in Betracht gezogen werden muss. Viele Substanzen bestehen aus einem Gemisch von associierten und einfachen Molekülen. Diese verschiedenen Arten von Molekülen würden wahrscheinlich verschiedenen Schwingungsgeschwindigkeiten entsprechen, so dass Energie von einem associierten Molekül im Moment seines Zerfalls aufgenommen, nach der Dissociation in einfachen Molekülen mit einer ganz anderen Wellenlänge abgegeben werden könnte, es könnte sogar das Aufnehmen von Energie möglicherweise einen solchen Zerfall verursachen. Diese Annahme, obwohl nicht für die organischen Farbstoffe anwendbar, könnte vielleicht eine Erklärung der schwachen Fluorescenz vieler Flüssigkeiten deren Moleküle Hydroxylgruppen enthalten, geben [1]).

Bei einer näheren Betrachtung fluorescierender Farbstoffe findet man, dass in der That solche Substanzen meistenteils Tautomerie zeigen, aber nicht jede Substanz, welche zwei tautomeren Formeln entspricht, zeigt das Phänomen von ausgeprägter Fluorescenz. Die Ursache dieser Abwesenheit von Fluorescenz ist dreifach. Erstens ist es möglich, dass die Schwingungszahl der Substanz in einer Modifikation keinem Teile des sichtbaren Spektrums entspricht, oder zweitens, dass die Substanz in freiem Zustande fast ausschliesslich der einen Form zukommt. Oder schliesslich ist es möglich, dass im Gleichgewichtszustande die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen den zwei Modifikationen so klein sind, dass nur relativ selten Energie von einem Molekül in einer Form aufgenommen und in anderer Form abgegeben wird.

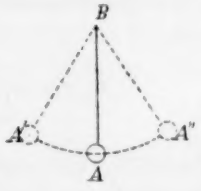


Fig. 1.

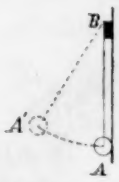


Fig. 2.

Jedes System strebt, seine freie Energie zu vermindern. Wird ein Gewicht A (Fig. 1), welches mittels einer Schnur gegen eine Wand gehängt wird, von seinem Ruhepunkte bewegt, so beobachtet man, dass, obwohl das Gewicht ein- oder zweimal zurückspringt, nimmt es doch schliesslich den Ruhestand wieder ein, welcher durch A bezeichnet wird.

[1]) Hartley, Trans. Chem. Soc. **63**, 243 (1892).

Wird aber ein Gewicht wie in Fig. 2 an einen Punkte B freigehängt und von seinem Ruhepunkte A zum Punkte A' gezogen, so geht es nach seiner Entlassung durch den Punkt A zur Lage A'' auf der anderen Seite, wo seine Bewegungsenergie wieder in Positionsenergie umgewandelt wird. Das Gewicht kehrt nun winder zurück, und abgesehen von der Reibung der Suspension, welche sehr klein gemacht werden kann, schwingt das Pendel hin und her, ohne einen Stillstand anzunehmen. Unter den gewöhnlichen Bedingungen genügt ein sehr kleiner Aufwand von Energie, um die Amplitude der Schwingung aufrecht zu erhalten.

Eine Substanz, welche unter verschiedenen Bedingungen in zwei tautomeren Formen reagiert, wird unter gegebenen Umständen einen Gleichgewichtszustand, in welchem die eine Form vorherrschend ist, aufnehmen, und vor der Zeit, welche manche Substanzen nach einer Störung der Konditionen, das Equilibrium zu erreichen, brauchen, darf man annehmen, dass in diesen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen den zwei Formen sehr klein sind. Gewöhnlich wird eine Konfiguration bevorzugt, so dass die Substanz nicht nur chemische, sondern auch physikalische Unterschiede zeigt. In allen solchen Fällen haben relativ nur wenige Moleküle Gelegenheit, Energie in einer Form aufzunehmen und in anderer Form abzugeben.

In dem Benzolazophenol liegt ein Fall der Tautomerie vor. Die Alkalisalze, Äther und Ester leiten sich von der Oxyazoformel ab[1]). Die allgemeine Struktur dieser Verbindungen kann durch die Formel:

$$C_6H_5 \cdot N{:}N - C_6H_4OR,$$

wo R Metall, Alkyl oder Acyl bedeutet, ausgedrückt werden.

Die Salze mit starken Säuren sind jedoch als Derivate des Chinonphenylhydrazons zu betrachten, dem Chlorhydrat des Benzolazophenols kommt die Formel:

$$C_6H_5.\overset{H}{\underset{Cl}{N}}H{-}N = C_6H_4 = O$$ zu[2]).

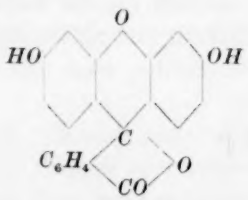
In freiem Zustande, entweder in der Lösung[3]) oder als fester Körper, entspricht die Substanz der Oxyazoformel fast ausschliesslich. Eine solche Substanz ist mit dem an die Wand gehängten Gewicht zu vergleichen, sie existiert nur in einem stabilen Zustande.

[1]) Jacobson, Lieb. Ann. **287**, 97 (1895). — Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3093 (1899). — Mac Pherson, Americ. Chem. Journ. **22**, 364 (1899).

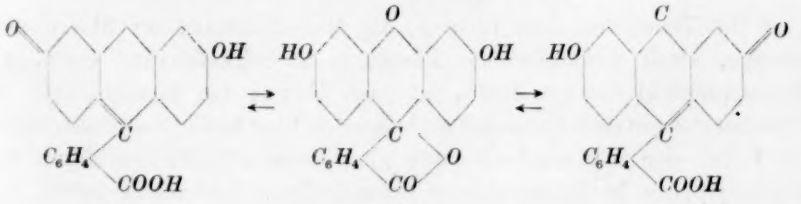
[2]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3089 (1899). — Hewitt, Journ. Chem. Soc. **77**, 99 (1900). [3]) Auwers, Diese Zeitschr. **21**, 341 (1896).

Es kann aber geschehen, dass eine Substanz eine gewisse Symmetrie zeigt, so dass sie von einem stabilen in einen labilen Zustand durch zwei entgegengesetzte, aber gleiche Verschiebungen geführt werden kann. Hier hat man bei den einzelnen Molekülen das Analogon des Pendels. Jedes labile Molekül strebt, die stabile Konfiguration aufzunehmen, die innere freie Energie des Moleküls (jedes Molekül wird hier als individuelles System betrachtet, während seine Atome die Komponenten des Systems bilden) wird in kinetische Energie verwandelt und das Molekül dabei durch den stabilen Zustand fortgeführt, bis es wieder die entsprechende entgegengesetzte labile Stellung einnimmt. Das Molekül kehrt nun wieder zurück, es sollten auf diese Weise schnelle regelmässige Schwingungen entstehen. Die gesamten Moleküle bieten die beste Gelegenheit zur Überführung von Energie einer Schwingungszahl in Energie einer langsameren Periode. Gerade die Substanzen, welche diese symmetrische Tautomerie besitzen, zeigen Fluorescenz in ausgeprägter Weise.

Ein eklatantes Beispiel solcher Tautomerie bietet das Fluoresceïn. Die Moleküle dieser Verbindung besitzen zum grossen Teile die Konstitution eines Dioxyfluorans



Zum Teile aber besitzen die Moleküle die Konfiguration einer oxychinoiden Karbonsäure, welche durch die Formel I und III ausgedrückt werden kann. Diesen zwei Formeln entsprechen gleiche Mengen der Energie pro Molekül, aber wenn ein Molekül die Konfiguration I besitzt, kann es nur in die Form III über Form II verwandelt werden:



Dass beide Formen sich in einer alkalischen Auflösung von Fluoresceïn befinden, folgt aus Alkylierungsversuchen von Nietzki und

Schröter[1]). Aber aus dem oben Gesagten folgt, dass hier wahrscheinlich der Gleichgewichtszustand nicht im gewöhnlichen Sinne, nämlich dass ein Teil der Moleküle der einen Formel, die übrigen der anderen Konfiguration zukommen, entsteht, und dass in demselben Moment eine gleiche Zahl der zwei Sorten Moleküle umgelagert werden, sondern dass jedes Molekül schnell hin und her zwischen den zwei Konfigurationen oszilliert, und dass der strahlenden Energie die beste Gelegenheit geboten wird, von einem Molekül, während es eine Konfiguration besitzt, aufgenommen und von demselben Molekül in anderer Form abgegeben zu werden. Wir haben hier das Analogon des Pendels (Fig. 2), I entspricht der Lage A' des Pendels; II A und schliesslich III A''.

Jedes Molekül von bestimmter Konstitution besitzt ein bestimmtes System von Schwingungszahlen, aber ein Molekül einer Substanz, welche Tautomerie zeigt, sollte zwei Systeme von Schwingungen aufweisen, und während ein fest konstituiertes Molekül nur Schwingungen von derselben Wellenlänge, welche es selbst aufnimmt, abgeben kann, ist derselbe Satz für eine tautomere Substanz gar nicht nötig. Dass die zwei Formen von Fluoresceïn zwei Systemen von Schwingungen entsprechen, ist nicht nur zu erwarten, sondern von der Entdeckung der zwei Reihen von Dimethyl- und Diäthyläthern fast notwendig, da die nur am Hydroxyl alkylierten Substanzen farblos sind, die Karboxyläther dagegen eine gelbe Farbe aufweisen.

Es wird unten gezeigt werden, dass die meisten Farbstoffe, welche eine starke Fluorescenz zeigen, eine doppelt symmetrische Tautomerie besitzen, obwohl einige, meistens weniger stark fluorescierende Substanzen nur eine einfache Tautomerie haben.

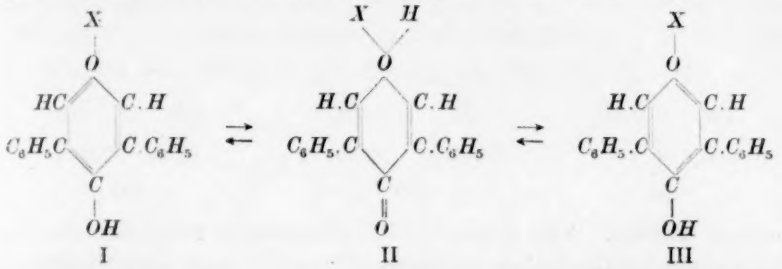
Die Einteilung des Materials folgt hauptsächlich der Anordnung von R. Meyer, die von ihm benutzte Klassifikation scheint mir sehr zweckmässig zu sein.

II. Gruppe des Fluoresceïns.

Die Thatsache, dass Fluoran, die Muttersubstanz der Fluoresceïngruppe, stark fluorescierende Lösungen in Schwefelsäure giebt, das Phenolphtaleïn dagegen nicht, ist nach Meyer ein Beweis, dass die Fluorescenz von dem Sauerstoff enthaltenden Ring bedingt wird, besonders da Feist eine sehr starke violette Fluorescenz bei der Auflösung von Diphenylpyron in konzentrierter Schwefelsäure beobachtet hat[2]). Da jedoch das Fluoran keine Fluorescenz in alkoholischer Lösung zeigt, wird man kaum fehl gehen, wenn man abnimmt, dass die starke

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 49 (1895). [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3734 (1890).

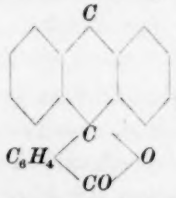
Mineralsäure auch eine Rolle bei der Fluorescenzerscheinung spielt. Man darf wohl, mit Hinsicht auf die Beobachtung von Collie und Tickle, dass Dimethylpyron mit starken Säuren wohl definierte Salze bildet[1]), diese Fluorescenz auf eine Salzbildung zurückführen. Bei Diphenylpyron selbst ist die Möglichkeit der Tautomerie ausgeschlossen, ein Salz dagegen könnte entweder der Formel II oder den symmetrischen Formeln I oder III entsprechen ($X = Cl$, SO_4H, u. s. w.):



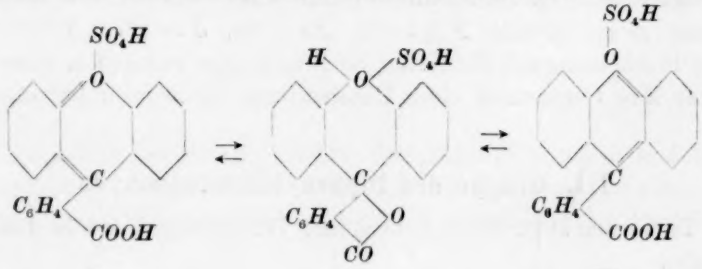
I II III

Die Konfigurationen I und III sind, die Bindungsverhältnisse betreffend, identisch, aber für ein Molekül der Formel I in die Konfiguration III überzugehen, wäre es notwendig, dass es erst die Konfiguration II einnimmt.

Ebenso muss in alkoholischer Lösung dem Fluoran die Formel:



zukommen; eine Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure enthält wahrscheinlich ein schwefelsaures Salz, welches als tautomer nach dem Schema:

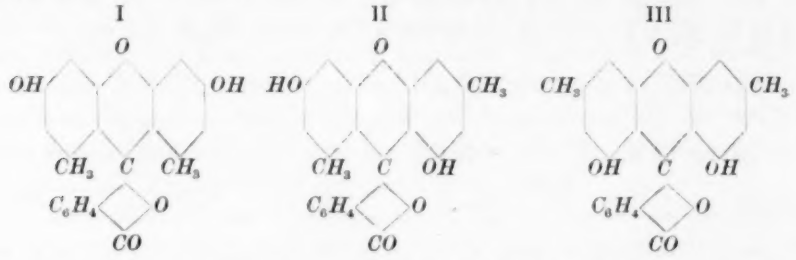


I. II. III.

aufgefasst werden kann.

[1]) Journ. Chem. Soc. **75**, 710 (1899).

Es kann nun eine genügende Erklärung des Einflusses der Isomerie auf die Fluorescenz in der Gruppe des Fluoresceïns gegeben werden. Durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Orcin erhielten R. und H. Meyer[1]) drei isomere Dioxydimethylfluorane, welche resp. die Konstitutionen:



besitzen müssen. Von diesen drei Verbindungen zeigt nur die erste Fluorescenz in alkalischer Auflösung. Meyer[2]) sagt mit Hinsicht auf die zweite, „dass der Körper II nicht einmal geringe Fluorescenz besitzt, ist besonders bemerkenswert, da doch wenigstens eine seiner Hydroxylgruppen die Fluoresceïnstellung einnimmt". Gerade diese Thatsache, dass nur eine Hydroxylgruppe die nämliche Stellung einnimmt, liefert eine Erklärung des Ausbleibens der Fluorescenz; durch den Mangel an Symmetrie wird das Molekül nicht mehr gezwungen, zwischen den beiden Konfigurationen zu oszillieren.

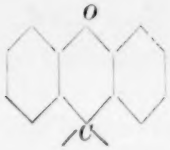
Meyer hat ausserdem den Einfluss von Substituenten in der Fluoresceïnreihe untersucht und fand, dass Eosin weniger lebhaft als Fluoresceïn fluoresciert, das entsprechende Tetrajodderivat noch weniger. Die Annahme, dass das Aufheben der Fluorescenz desto völliger bewirkt wird, je schwerer die eingeführten Gruppen sind, scheint ihm nicht berechtigt zu sein, da Tetranitrofluoresceïn keine Fluorescenz in alkalischer Lösung zeigt, obwohl $NO_2 = 46$, $Br = 80$, $J = 127$. Vielleicht ist diese Erscheinung mit der Natur der Nitrogruppe verbunden, diese Frage ist zur Zeit Gegenstand einer Untersuchung in meinem Laboratorium.

III. Gruppe des Diphenylenmethanoxyds.

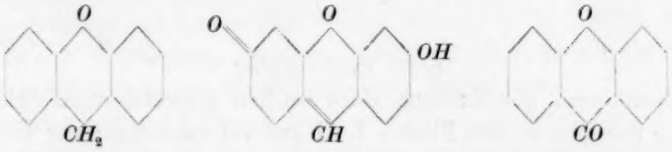
Es werden unter dieser Bezeichnung Verbindungen, welche den Atomkomplex

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2627 (1896).
[2]) Diese Zeitschr. **24**, 487 (1897).

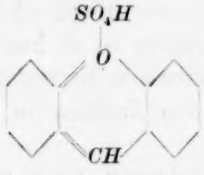


enthalten, betrachtet werden, aber nur jene Substanzen, in welchen Lakton oder sonstige Ringbildung, vom Kohlenstoffatome des Pyronringes ausgehend, ausgeschlossen sind. (Mit Hinsicht auf diese Beschränkung finden die Fluoresceïne und Rhodamine hier keinen Platz.) Es sind hier drei Klassen von Verbindungen einzureihen, d. h. die Derivate von:



Xanthen Fluoron und Xanthon

Xanthen, sowie sein Oxyderivat, das Xanthydrol, werden als in konz. Schwefelsäure gebende fluorescierende Lösungen Substanzen beschrieben [1]). Ob diese Fluorescenz zu den unveränderten Substanzen gehört oder nicht, ist wohl schwer zu sagen, da dieselben eine grosse Neigung zur Oxydation zeigen. Wenn das Xanthydrol selbst eine Fluorescenz in starker Schwefelsäure zeigt, so kann eine Erklärung in Salzbildung mit vierwertigem Sauerstoff gefunden werden. Lässt man zu, dass Sauerstoff unter Umständen vierwertig und basisch sein kann, so würde man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Xanthydrol die Entstehung eines Salzes der Formel:

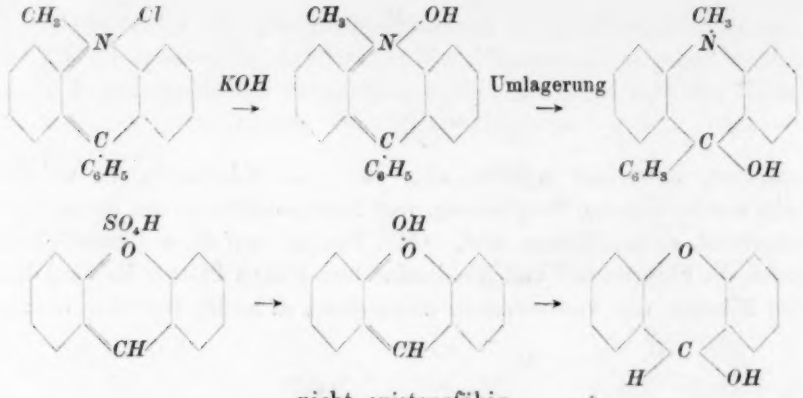


erwarten.

Eine solche Beziehung zwischen dem Xanthydrol selbst und einem Oxoniumsalz wäre als exaktes Analogon der Beziehung zwischen dem Phenylmethylakridiniumchlorid und seiner entsprechenden Pseudobase zu betrachten [2]).

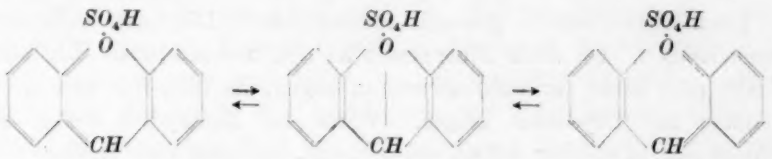
[1]) R. Meyer und Emil Saul, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1276 (1893).

[2]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 595 (1899). — Hantzsch und Osswald, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 278 (1900).



nicht existenzfähig.

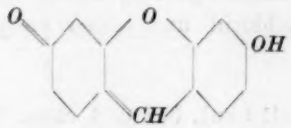
Nimmt man die Existenz eines solchen schwefelsauren Salzes an, so sollte dasselbe in den Phasen I, II und III existieren; der Übergang von der Phase I in III wird durch die intermediäre Entstehung von II bedingt:



I II III

Die Fluorescenz des Xanthens selbst in konzentrierter Schwefelsäurelösung wird vielleicht in einer geringen Oxydation eine Erklärung finden. Xanthen steht in gerade derselben Beziehung zu Xanthydrol, wie ein am Stickstoff alkyliertes Dihydroakridin zu der Pseudobase des Akridiniumsalzes. Bekanntlich ist es kaum möglich, absolut reine Auflösungen von Leukoverbindungen herzustellen, und es wäre nicht anders bei einer Auflösung von Xanthen in konzentrierter Schwefelsäure zu erwarten.

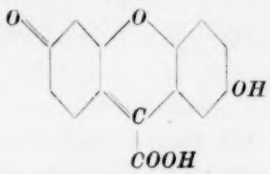
Unter den Fluoronverbindungen muss zuerst das Formaldehydfluoron von R. Möhlau und P. Koch[1]) erwähnt werden, demselben sollte seiner Entstehungsweise nach die Formel



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2887 (1884).

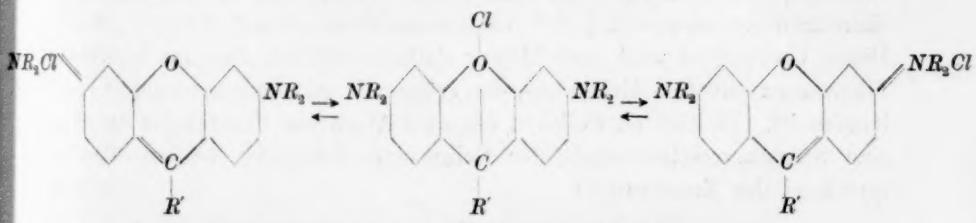
zukommen. Nach Möhlau wird die Substanz von Alkalien mit stark grüner Fluorescenz gelöst; der Verfasser dieser Mitteilung kann diese Bemerkung völlig bestätigen. Aber es ist nicht zu vergessen, dass Möhlau keine reine Substanz unter den Händen hatte, und trotz mancher Bemühungen ist von dem Verfasser die Herstellung eines reinen Präparats dieser Substanz aufgegeben worden. Weder eine Substanz der obigen Formel, noch eine entsprechende aus Orcin hergestellte Verbindung sollte Tautomerie in alkalischer Lösung aufweisen, trotzdem hat Möhlau bei der Analyse des Formaldehyddimethylfluorons gut stimmende Zahlen erhalten, obwohl die Substanz sich ebenfalls in Alkalien mit grüner Fluorescenz auflöst. Zu bemerken ist, dass diese reinere Verbindung aus Orcin weniger lebhaft in alkalischer Lösung wie das unreine Formaldehydfluoron fluoresciert.

Auf der anderen Seite ist die Karbonsäure des Formaldehydfluorons zu erwähnen[1]). Dieselbe löst sich mit brauner Farbe und keiner Fluorescenz in Alkalien auf, was mit der in dieser Abhandlung hervorgehobenen Theorie in bestem Einklang steht; die Formel:



erlaubt keine Tautomerie, da α-Laktone nicht existenzfähig sind.

Die Fluorescenz der Pyronine und Rhodamine ist aber zu erwarten, wenn man die Existenz von Oxoniumsalzen zulässt.

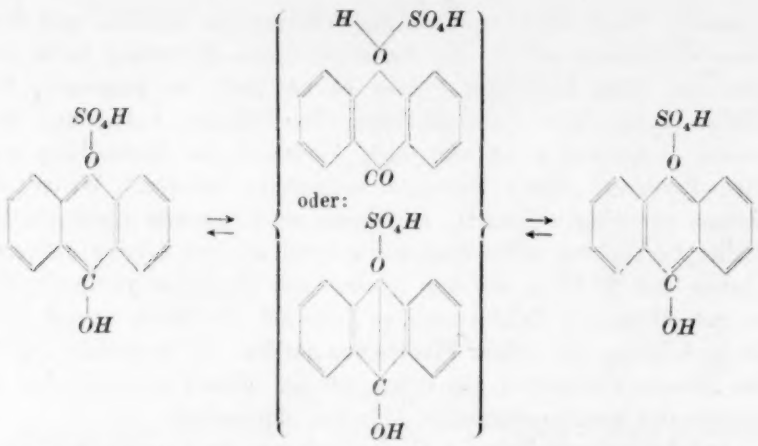


R_3 R^1 bedeuten entweder Wasserstoffatome oder Alkylgruppen.

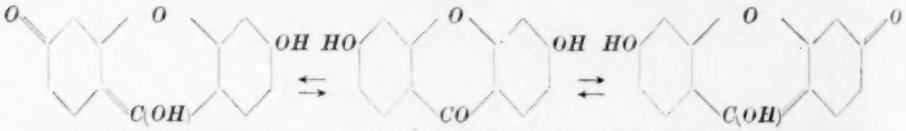
Xanthon (Diphenylenketonoxyd) löst sich in organischen Solvenzien ohne Fluorescenz, in konzentrierter Schwefelsäure dagegen mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz. Es kann die Fluorescenz wie beim Diphenylpyron durch Salzbildung erklärt werden:

---

[1]) Hewitt und Pope, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2824 (1896).

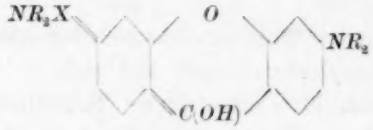


Die Oxyxanthone lösen sich in Alkalien auf, und entsprechend der Theorie zeigt nur die Lösung der 3-6-Dioxyverbindung Fluorescenz. Die Verhältnisse der Phasen können durch das Schema:



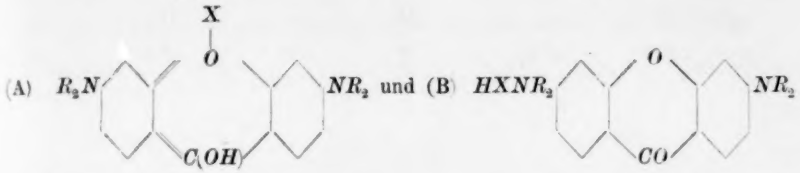
veranschaulicht werden. Die Fluorescenz in alkalischer Lösung ist stark violett, jene in konzentrierter Schwefelsäure von derselben Farbe, aber von schwächerer Nüance[1]).

Der Fall von Tetramethyldiaminoxanthon[2]) ist eigentümlich, die Lösungen in Alkohol, Aceton, Chloroform und konzentrierter Schwefelsäure fluorescieren violett, jene in verdünnten Mineralsäuren dagegen grün. Dieser Unterschied wird nach Meyer dadurch erklärt, dass die violette Fluorescenz mit dem Molekular-, die grüne mit dem Ionenzustande verbunden ist. Es könnten vielleicht die zwei Arten von Fluorescenz durch eine Strukturverschiedenheit der Salze eine Erklärung finden. Entsprechend der Konstitution:



sind die zwei tautomeren Formeln:

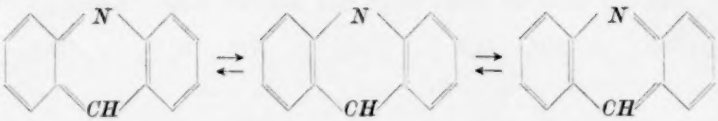
[1]) R. Meyer und A. Conzetti, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 970 (1897).
[2]) J. Biehringer, Journ. f. prakt. Chemie **54**, 233 (1896).



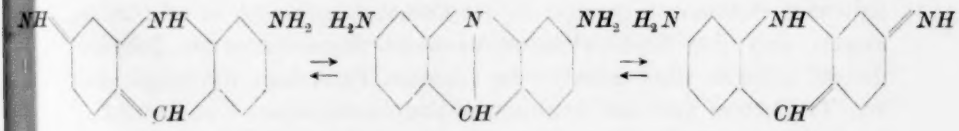
möglich. Es ist nicht ausgeschlossen, dass unter gewissen Umständen die Formel (*A*), unter anderen (*B*) die intermediäre Phase darstellt.

IV. Akridingruppe.

Akridin liefert blau fluorescierende Lösungen, es kann wohl in den Phasen:



vorkommen. Die metaaminosubstituierten Akridine liefern ebenfalls fluorescierende Lösungen, es kann dieselbe Erklärung gegeben werden, die Farbstoffe Akridingelb und Akridinorange zeigen vielleicht die ausgeprägteste Fluorescenz[1]). Der erste Farbstoff ist ein symmetrisches Diaminoakridin, der zweite das Tetramethylderivat des ersten. Beide zeigen stark grüne Fluorescenz, die Phasen des ersten lassen sich durch das Schema:



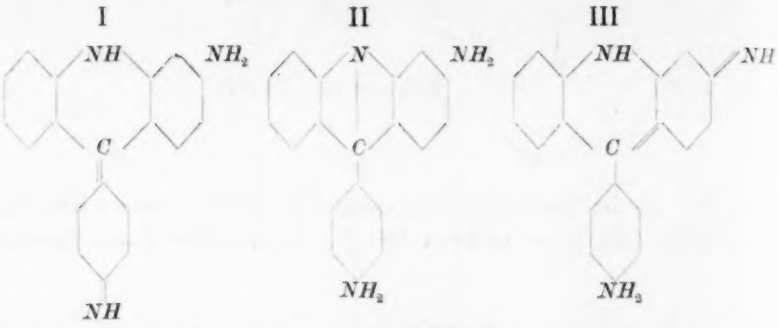
veranschaulichen. Die Analogie mit den Phasen des Fluoresceïns ist frappant.

Von den Diaminophenylakridinen ist das Chrysanilin seit längerer Zeit bekannt[2]). Diese Substanz wird gewöhnlich durch die Formel II ausgedrückt.

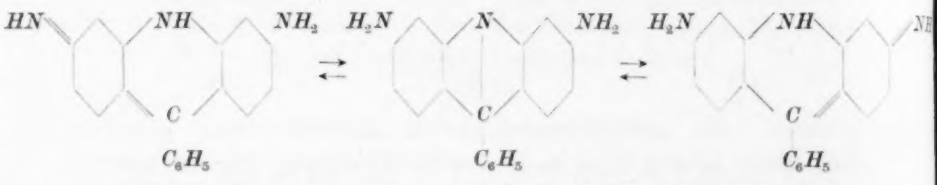
---

[1]) Leonhardt, D. R. PP. 52324. 59179.

[2]) A. W. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 378 (1896). — O. Fischer und G. Körner, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 203 (1884); Ann. **226**, 175 (1884). — R. Anschütz, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 433 (1884).



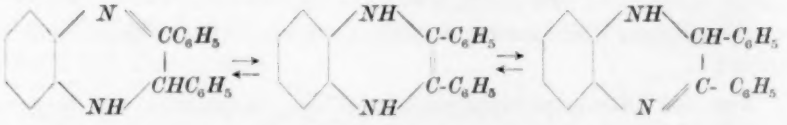
Es liegt aber auch die Möglichkeit der Formeln I oder III vor. Diese zwei Phasen (I und III), obwohl sehr ähnlich, sind nicht identisch, und entsprechender Weise zeigt Chrysanilin nur eine schwache Fluorescenz. Auf der anderen Seite zeigt das isomere Benzoflavium:



ausgeprägte Fluorescenz, die zwei para-chinoiden Formen sind hier identisch.

V. Paradiazingruppe.

Es wird Fluorescenz von verschiedenen, einen Paradiazinring enthaltenden Substanzen gezeigt; in der Chinoxalinreihe ist es sehr interessant, dass das Diphenylchinoxalin nicht fluoresciert, das Dihydroderivat dagegen stark grün[1]). Im letzteren Falle liegt die Möglichkeit von Tautomerie mit zwei identischen Endphasen vor:

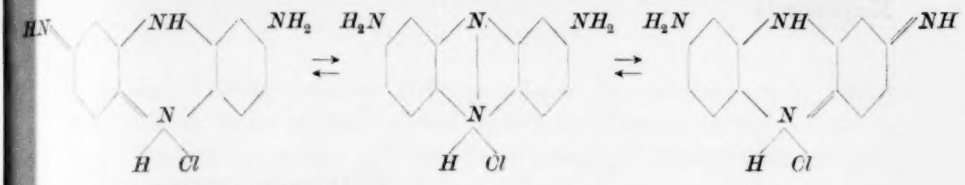


Obwohl das Phenazin bisher nicht als eine fluorescierende Substanz beschrieben worden ist, zeigen einige seiner symmetrischen Derivate diese Eigenschaft auf frappante Weise. Eurhodin[2]) fluoresciert

[1]) O. Fischer und M. Busch, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1870 (1891). — O. Hinsberg und F. König, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2182 (1894).

[2]) Nietzki und Ernst, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1852 (1890).

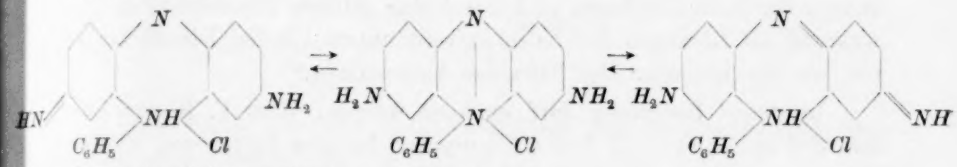
stark, die Phasen seines Chlorhydrats können durch die Formeln:



einen Ausdruck finden.

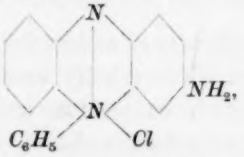
Das ähnlich konstituierte, aber wenig symmetrische Toluylenrot fluoresciert viel schwächer.

Bei den Safraninen findet man ein schönes Beispiel des Einflusses der Symmetrie. Phenosafranin löst sich in Alkohol mit roter Farbe und gelbroter Fluorescenz auf. Die tautomeren Phasen können durch die Formeln:



veranschaulicht werden.

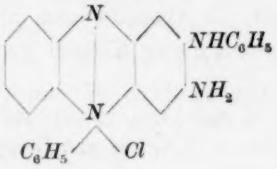
Wird eine Aminogruppe eliminiert, so entsteht das Aposafranin:



welches, seiner Asymmetrie gemäss, nicht fluoresciert.

Meyer[1]) macht auf diese Verschiedenheit des Verhaltens aufmerksam und vergleicht es mit dem entsprechenden Phänomen, welches er im Falle des 3-Oxyxanthons und 3·6-Dioxyxanthons beobachtet hat.

Die asymmetrischen Induline, z. B.:

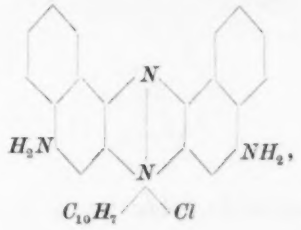


fluorescieren nicht[2]).

[1]) Loc. cit.

[2]) Kehrmann, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1709 (1895). — Fischer und Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2283 (1895) und **29**, 361 (1896).

In der Naphtalinreihe treffen wir zuerst das stark fluorescierende Magdalarot:



dasselbe besitzt eine symmetrische Konstitution und ist im stande, auf beiden Seiten als tautomer zu reagieren[1]).

Die Rosinduline bilden eine Ausnahme, indem sie nicht symmetrisch gebaut sind, trotzdem nach Fischer und Hepp[2]) „die Lösungen der Rosindulinbasen im Alkohol eine gelbrote Fluorescenz zeigen, während die Lösungen der Salze in verdünntem Alkohol lebhaft feuerrot, wie die Lösungen der Safranine fluorescieren."

In dieser Beziehung darf erwähnt werden, dass F. Kehrmann und Schaposchnikoff keine Fluorescenz bei den Salzen von Phenylphenazonium beobachtet haben, obwohl die chlorwasserstoff- und salpetersauren Salze des Phenylnaphtophenazoniums schwach, aber deutlich fluorescieren[3]).

Es giebt ausserdem noch zwei andere Reihen von Azinverbindungen, wo die Fluorescenz nicht leicht erklärt werden kann; d. h. die Fluorindine und die von Witt[4]) entdeckten und später von Kehrmann und Messinger[5]) studierten Azoniumbasen, welche durch Einwirkung von Orthodiketonen auf Phenylorthophenylendiamin erhalten werden.

VI. Oxazin- und Thiazingruppe.

Zwei Klassen von Verbindungen, welche in nächster Beziehung zu den Azinen stehen, sind die Oxazine und die Derivate des Thiodiphenylamins. Zu der ersten dieser Klassen gehören das Resorufin:

[1]) Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 374. 412 (1886). — Julius, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1363 (1886). — Fischer und Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2235; Lieb. Ann. **256**, 233 (1890).

[2]) Lieb. Ann. **256**, 238 (1890).

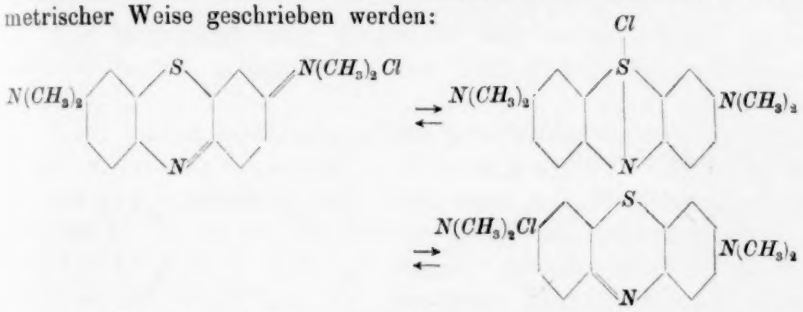
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2967 (1896).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1183 (1887).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1239 (1891).

und sein Tetrabromderivat (Irisblau), beide fluorescieren stark. Trotzdem ist es kaum möglich, ihnen tautomere Formeln zuzuschreiben.

Die symmetrischen basischen Thiodiphenylaminderivate fluorescieren, es können hier die Salze sehr leicht tautomer, und zwar in doppelt-symmetrischer Weise geschrieben werden:



Die Formel, welche Methylenblau als Sulfoniumverbindung darstellt, ist in letzter Zeit von Kehrmann bevorzugt worden[1]).

VII. Gruppe des Anthracens und des Anthrachinons.

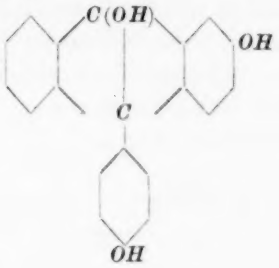
Schon vor zwanzig Jahren hat C. Liebermann[2]) auf die Fluorescenz des Anthracens und das Ausbleiben dieser Eigenschaft bei Anthrachinon seine Aufmerksamkeit gelenkt. Im Falle des Anthracens hat man nicht nur die Möglichkeit, sondern sogar die Wahrscheinlichkeit der Tautomerie im Sinne des Schemas:

Die Endphasen sind identisch, man sollte daher auch Fluorescenz bei solchen Derivaten erwarten, in welchen ein Wasserstoffatom des Mittelrings substituiert ist. In der That haben Liebermann Fluorescenz bei Anthranol[3]) und R. E. Schulze[4]) bei β-Oxanthranol beobachtet.

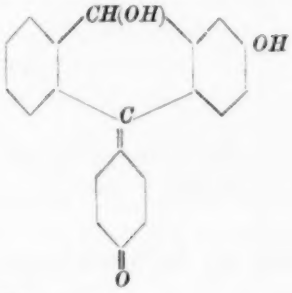
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2601 (1899).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 913 (1880).
[3]) Lieb. Ann. **212**, 7 (1882).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 3036 (1885).

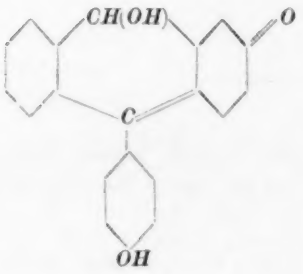
Im Falle des Baeyerschen Phenolphtalidins[1]), welches in ätherischer Lösung stark grüne Fluorescenz zeigt, erinnert man sich sofort an Chrysanilin, welches, obwohl stickstoffhaltig, sehr ähnliche Struktur besitzt. Mit der Formel:



sind die zwei Formeln:



und



tautomer.

VIII. Zusammenfassung.

Aus dem Vorhergehenden ist zu ersehen, dass in der Mehrzahl der Fälle die vorgeführte Theorie in gutem Einklang mit den Thatsachen steht. Die Ausnahmen können in zwei Klassen geteilt werden.

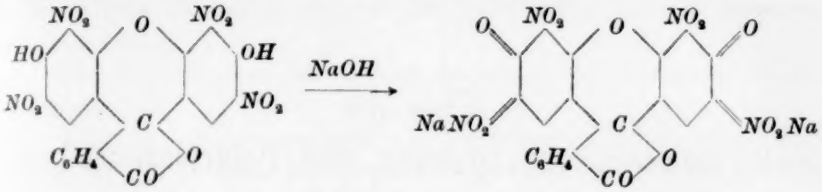
1. Substanzen von der nötigen Konstitution, welche keine Fluorescenz zeigen.

2. Fluorescierende Substanzen, welche einer doppelt-symmetrischen tautomeren Struktur nicht zukommen.

Im ersten Falle ist es wohl möglich, dass nicht selten Energie von solcher Wellenlänge emittiert wird, die nicht im sichtbaren Spektrum liegt. Zweitens kann eine sekundäre Tautomerie ins Spiel kommen und die Tautomerie, welche Fluorescenz verursacht, decken. Vielleicht liegt ein solcher Fall bei dem Tetranitrofluoresceïn vor. Tetranitrofluoresceïn löst sich in Alkalien ohne Fluorescenz auf, in solchen Lösungen ist,

[1]) Lieb. Ann. **202**, 90 (1880).

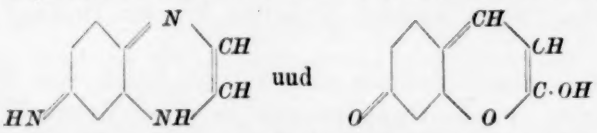
mit Hinsicht auf die neueren Arbeiten über Nitrokörper, wahrscheinlich ein Übergang der Nitro- in eine Isonitrogruppe anzunehmen:



Die Möglichkeit einer Tautomerie, wie von Fluoresceïn gezeigt wird, ist dadurch ausgeschlossen, und damit wird die Fluorescenz aufgehoben.

Dass manche Substanzen, welche nicht als tautomere Körper reagieren, Fluorescenz zeigen, ist oft durch ungenügende Reinigung zu erklären, man wird kaum fehl gehen, wenn man Fluorescenz auf die Anwesenheit kleiner Mengen fremder Substanzen zurückführt.

Auf der anderen Seite hat man die fluorescierenden Oxazinderivate, wo die Möglichkeit der Tautomerie anscheinend ganz ausgeschlossen ist, man hat auch die Rosinduline, welche, obwohl sie stark fluorescieren, keine symmetrische Struktur besitzen. Vielleicht kann die Fluorescenz der letzteren Verbindungen in einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den zwei Formen eine Erklärung finden. Dasselbe gilt für die Fluorescenz des 3-Aminochinoxalins und des Umbelliferons[1]), welche beiden leicht in den tautomeren Formen:



geschrieben werden können. Die Muttersubstanzen dieser beiden Körper, d. h. das Chinoxalin und das Cumarin, fluorescieren nicht und können auch nicht als tautomer geschrieben werden.

[1]) H. Kunz-Krause, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1189 (1898). — W. Herz, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge III, 248 (1899).

East London Technical College, April 1900.

Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Salz- und Säurelösungen.

Von

J. Forchheimer.

Perkin, dem wir die meisten Arbeiten auf vorliegendem Gebiete verdanken, hatte konstatiert, dass Schwefelsäurelösungen[1]) mit dem Sinken der Konzentration auch ein Sinken der Werte für die Molekularrotation zeigen, und dass andererseits bei Salzsäure[2]) die steigende Verdünnung ein Ansteigen der Werte für die molekulare Drehung im Gefolge hatte. Letztere Thatsache wurde auch von Schönrockschen[3]) Angaben bestätigt. Ferner hatte Perkin gefunden, dass bei Natriumsulfat[4]) mit steigender Verdünnung die molekulare Drehung abnehme, und dass andererseits die Molekularrotation des Lithiumchlorids[5]) mit abnehmender Konzentration steige. Diese Erscheinungen legten Perkin die Annahme nahe, dass die Salze überhaupt ein den entsprechenden Säuren analoges Verhalten bei der Drehung an den Tag legten.

Dass diese Ansicht indessen nicht zutreffe, zeigte eine Reihe von Untersuchungen, welche Oppenheimer in dieser Zeitschrift niederlegte[6]). Es ergab sich aus dieser Arbeit, dass die Chloride und Bromide der Alkalien für die Molekularrotation von der Konzentration der Lösungen ganz unabhängige Werte lieferten. Diese der Annahme widersprechenden Resultate gaben dann die Anregung, auch die Salze der Schwefelsäure auf ihr diesbezügliches Verhalten zu untersuchen, eventuell mit Hilfe des verbesserten Apparates die Erscheinungen bei den Säuren selbst noch einmal zu verfolgen.

---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. **63**, 57.
[2]) Journ. of the Chem. Soc. **55**, 680 und **65**, 20.
[3]) Diese Zeitsckr. **16**, 29 (1895).
[4]) Journ. of the Chem. Soc. **63**, 57.
[5]) Journ. of the Chem. Soc. **65**, 20.
[6]) Diese Zeitschr. **27**, 447 (1898).

Da der benutzte Apparat und die Methode der Untersuchungen dieselben waren wie bei der bereits erwähnten Oppenheimerschen Arbeit, so genüge es, auf die betreffenden Angaben derselben zu verweisen.

Dasselbe gilt von der Berechnungsweise der einzelnen Untersuchungen.

Auch die von mir ermittelten in der folgenden Tabelle vereinigten Werte für die Drehung des Wassers entsprechen durchaus den Werten Oppenheimers.

t	Ag	d	J	D
20	1·3398	100·20	0·9987	100·32
20	1·3627	101·17	1·0157	99·56
20	1·3470	100·40	1·0040	100·00
20	1·3458	100·30	1·0030	100·00
20	1·3560	101·80	1·0107	100·70
20	1·3393	100·04	0·9983	100·21
15	1·2316	122·30	1·2241	99·91
14	0·9294	97·75	0·9896	99·68
10	0·6700	100·14	0·9996	100·18
10	0·6710	100·47	1·0018	100·29

Es bezeichnen in dieser Tabelle:

t die Dauer des Stromschlusses in Minuten,
Ag die im Voltameter abgeschiedene Silbermenge während dieser Zeit,
J die Stromintensität in Ampères,
d die Drehung in Winkelminuten.
D die auf die Einheit der Stromstärke bezogene Drehung,

Das Mittel der Werte für D ist also übereinstimmend mit früheren Versuchen $D = 100{\cdot}08$.

Die spezifische Drehung einer Lösung wurde berechnet nach der Formel:

$$s = \frac{\frac{w}{w_1} - l_1}{l}, \text{ wobei}$$

w die der Stromeinheit entsprechende Drehung der Lösung,
w_1 die der Stromeinheit entsprechende Drehung des Wassers,
l die in einem ccm Lösung enthaltenen Gramme der gelösten Substanz,
l_1 die in einem ccm Lösung enthaltenen Gramme des Lösungsmittels bezeichnen.

Es bezeichne für alle folgenden Tabellen:

s die Dichte der Lösung,
p deren Prozentgehalt,
n deren Normalität,

t Dauer des Stromschlusses,
Ag während t abgeschiedene Silbermenge im Voltameter,
d direkt gefundene Drehung in Winkelminuten,
D der Stromeinheit entsprechende Drehung der Polarisationsebene,
sp spezifische Drehung der Lösung,
m molekulare Drehung der Lösung.

Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20° ausgeführt.

Tabelle 1.

Ammoniumsulfat.

t	s	p	n	Ag	d	J	D	sp	m
21	1·2289	40·28	3·75	1·6950	128·30	1·2030	106·62		
20				0·9581	76·49	0·7141	107·08		
20				0·9676	76·84	0·7212	106·55		
20				1·3417	107·22	1·0010	107·22		
20				1·2518	104·95	0·9822	106·86		
21				1·6519	126·00	1·1725	107·45	0·679	4·98
20				1·5595	124·37	1·1635	106·99		
21				1·6342	124·24	1·1600	107·35		
20				0·9405	72·28	0·7010	107·39		
20				0·9290	73·46	0·6925	106·16		
20				0·9598	77·08	0·7154	107·40		
20				1·3071	104·39	0·9743	107·14		
20				1·2280	102·35	0·9601	106·61		
20	1·1858	32·99	2·964	1·3076	103·19	0·9747	105·87		
16				1·0310	102·40	0·9606	106·50		
20				1·3210	104·25	0·9846	105·75		
17				1·3724	127·26	1·2035	106·51		
22				1·7708	127·82	1·2000	105·49	0·675	4·95
25				2·0118	126·00	1·1970	106·23		
20				1·8521	148·03	1·3880	105·42		
12				1·1132	145·00	1·3830	105·87		
20				0·9327	73·61	0·6952	105·53		
13				0·6024	72·91	0·6908	105·87		
17				0·8020	74·09	0·7024	105·48		
20	1·1319	23·01	1·978	1·2710	98·95	0·9474	104·44		
16				1·4738	143·96	1·3730	104·84		
18				1·3617	117·30	1·1280	104·00		
17				1·4817	135·80	1·2990	104·51		
21				0·9872	72·68	0·7008	103·81		
21				1·6300	121·10	1·1570	104·62		
13				1·0290	123·30	1·1800	104·61	0·663	4·87
12				0·7583	98·28	0·9420	104·33		
14				0·9173	101·50	0·9768	104·00		
20				1·2360	96·23	0·9213	104·45		
20				1·2129	94·28	0·9041	104·39		
20				1·2872	100·15	0·9595	104·37		
20				1·2640	98·43	0·9422	104·46		
20				1·6162	126·40	1·2050	104·91		

t	*s*	*p*	*n*	*Ag*	*d*	*J*	*D*	*sp*	*m*
20	1·0626	10·88	0·876	1·8082	138·34	1·3480	102·60		
20				1·2809	97·91	0·9548	102·56		
20				1·6070	122·46	1·1980	102·20		
20				1·5677	119·50	1·1180	102·28		
20				1·8208	138·60	1·3570	102·19	0·675	4·95
14				0·9195	100·10	0·9792	102·20		
20				1·5921	121·30	1·1870	102·20		
15				0·9662	98·60	0·9603	102·70		
20				1·5602	119·30	1·1630	102·60		
20				1·2635	97·34	0·9418	103·35		
19	1·0352	6·275	0·492	1·2456	99·45	0·9773	101·76		
20				1·3000	99·05	0·9690	101·61		
20				1·2970	98·13	0·9668	101·50	0·683	5·01
20				1·2770	97·01	0·9518	101·90		
20				1·5973	120·00	1·1910	100·81		
20				1·5530	117·50	1·1580	101·43		
20				0·9576	72·31	0·7138	101·38		

Das Salz wurde durch Umkrystallisieren gereinigt. Die Analysen wurden durch Destillation abgewogener Mengen Lösung mit Natronlauge ausgeführt, das überdestillierte Ammoniak in Schwefelsäure von bekanntem Titer aufgefangen und die überschüssige Säure zurücktitriert.

Wie die Tabelle ergiebt, zeigten die fünf untersuchten Lösungen, von unvermeidlichen, kleinen Versuchsfehlern abgesehen, völlige Unabhängigkeit der Molekularrotation von der Konzentration.

Tabelle 2.

Natriumsulfat.

t	*s*	*p*	*n*	*Ag*	*d*	*J*	*D*	*sp*	*m*
15	1·1138	12·36	0·97	0·9803	100·12	0·9969	102·76		
15				0·9694	98·42	0·9634	102·40		
15				0·9794	100·43	0·9734	103·17		
15				0·9752	99·54	0·9692	102·76		
15				1·1171	119·52	1·1638	102·71	0·378	2·985
15				1·1968	122·10	1·1890	102·70		
15				1·1825	120.90	1·1750	102·90		
20				1·7980	139·70	1·3420	103·39		
10				0·8940	139·70	1·3640	102·60		
15	1·0570	6·41	0·48	1·1993	121·11	1·1920	101·61		
15				0·9920	100·10	0·9859	101·53		
15				1·1606	117·25	1·1530	101·66		
15				0·9376	95·13	0·9203	102·00	0·375	2·955
15				1·3636	136·50	1·3550	101·07		
15				1.1904	120·58	1·1836	101·87		
15				1·3496	135·10	1·3410	100·76		
15				0·9386	94·35	0·9328	101·15		

Das Salz wurde durch Umkrystallisieren gereinigt und eine bei 20° höchst konzentrierte Lösung hergestellt. Zum Zwecke der Analyse wurden abgewogene Mengen Lösung eingedampft und der Rückstand gelinde geglüht und gewogen. Die Kleinheit der Drehungswinkel gestattete nicht, mit der Verdünnung weiter als bis zu einer $^1/_2$-normalen Lösung herabzugehen. Wie die Tabelle zeigt, bleiben die Werte für die Molekularrotation konstant.

Tabelle 3. Magnesiumsulfat.

t	*s*	*p*	*n*	*Ag*	*d*	*J*	*D*	*sp*	*m*
15	1·2879	25·46	2·73	0·9555	100·96	0·9501	106·33		
15				0·9390	98·52	0·9332	105·57		
14				1·1070	124·85	1·1788	105·84		
16				1·2590	125·00	1·1730	106·57	0·305	2·03
15				0·9680	104·60	0·9620	105·60		
14				1·1005	124·40	1·1713	106·20		
14				1·2820	144·65	1·3651	105·96		
15	1·2019	18·61	1·86	0·9780	102·05	0·9720	105·00		
15				0·9720	101·25	0·9660	104·82		
15				0·9750	101·40	0·9690	104·66		
15				1·1570	119·77	1·1496	104·20	1·313	2·02
15				0·9650	100·48	0·9571	104·77		
12				1·0550	137·30	1·3136	104·57		
14				1·0980	121·76	1·1694	104·20		
15	1·1049	10·14	0·934	0·9400	96·20	0·9342	102·97		
15				1·1260	115·07	1·1190	102·83		
14				0·9160	100.42	0·9754	102·95		
14				0·6675	72·76	0·7108	102·37	0·306	2·04
15				0·9880	100·60	0·9819	102·46		
15				0·9780	99·90	0·9721	102·78		
16				0·2620	120·69	1·1758	102·65		

Auch dieses Salz wurde durch Umkrystallisieren gereinigt; die Analysen wurden wie beim Natriumsulfat durch Eindampfen ausgeführt.

Auch bei diesem Sulfat ist keine Änderung der molekularen Drehung zugleich mit einer Konzentrationsänderung zu bemerken.

Tabelle 4. Lithiumsulfat.

t	*s*	*p*	*n*	*Ag*	*d*	*J*	*D*	*sp*	*m*
15	1·2330	23·48	2·60	0·9500	98·59	0·9441	104·42		
15				1·1569	118·90	1·1501	103·42		
15				0·9480	97·95	0·9442	103·96		
15				1·3674	141·44	1·3594	104·06		
15				0·9888	102·44	0·9827	104·24	0·392	2·38
15				0·7124	73·52	0·7080	103·85		
15				0·7063	73·11	0·7019	104·15		
15				0·9474	97·64	0·9635	103·70		
14				1·2966	143·32	1·3810	103·79		

t	s	p	n	Ag	d	J	D	sp	m
15	1·1650	18·53	1·96	0·9907	102·86	0·9846	104·47		
15				1·1972	124·69	1·1898	104·80		
15				0·7153	74·96	0·7109	105·45	0·459	2·80
15				0·9950	103·21	0·9889	104·40		
15				1·2020	125·74	1·1947	105·24		
15				0·7187	74·85	0·7137	104·89		
15				0·9630	100·00	0·9572	104·44		
15	1·1449	16·41	1·708	0·9757	99·02	0·9697	103·41		
15				1·2130	125·08	1·2056	103·76		
15				1·1958	123·18	1·1885	103·67		
15				1·3815	142·13	1·3622	104·34	0·433	2·64
15				1·3275	137·16	1·3190	103·98		
15				0·9585	98·69	0·9526	103·60		
15				0·9380	97·00	0·9323	104·05		
15	1·1133	13·01	1·320	0·9956	102·40	0·9895	103·47		
15				0·9900	101·00	0·9838	102·67		
16				1·2783	123·65	1·2024	102·83		
15				1·1900	121·71	1·1825	102·91	0·435	2·67
15				0·7020	72·20	0·6977	103·48		
12				1·1256	144·40	1·3982	103·26		
15				1·2000	123·39	1·1926	103·46		
15	1·0658	7·71	0·747	0·9913	100·70	0·9852	102·22		
15				1·2047	123·07	1·1975	102·79		
15				1·1540	117·15	1·1471	102·15		
15				0·7070	70·71	0·7026	102·98	0·509	3·11
15				0·6990	71·35	0·6947	102·70		
15				1·3667	138·25	1·3585	101·80		
15				0·9600	98·17	0·9541	102·90		
13				0·8336	98·23	0·9559	102·78		

Das Salz wurde aus dem leicht zu reinigenden Karbonat hergestellt und bot dadurch Garantie für Reinheit. Auch hier wurde die Methode der Eindampfanalysen befolgt.

Wie die Tabelle zeigt, bleibt die molekulare Drehung bei diesem Salze nicht konstant, sondern steigt mit zunehmender Verdünnung in unerwartet hohem Masse.

Tabelle 5.

Lithiumchlorid.

t	s	p	n	Ag	d	J	D	sp	m
15	1·2230	35·97	10·35	0·9703	157·05	0·9643	162·84		
15				0·9767	158·38	0·9707	163·16		
15				1·1720	190·33	1·1650	163·40		
15				1·1980	193·28	1·1907	162·33	1·908	4·506
15				1·3900	224·00	1·3814	162·15		
15				0·9783	157·85	0·9723	162·37		
15				0·9717	157·20	0·9657	162·77		

t	s	p	n	Ag	d	J	D	sp	m
14	1·1550	26·40	7·17	1·1390	174·70	1·1986	145·74		
15				0·9516	137·94	0·9457	145·83		
15				0·9559	138·15	0·9500	146·67		
15				1·1984	174·68	1·1910	146·57	2·004	4·732
15				1·1956	174·15	1·1882	145·42		
15				1·3740	199·61	1·3655	146·17		
15				1·3660	198·84	1·3575	146·47		
15	1·1215	21·10	5·57	0·9743	132·03	0·9683	136·36		
15				0·9910	135·03	0·9850	137·09		
15				1·1960	161·30	1·1885	135·70		
14				1·1066	159·83	1·1784	135·65	2·019	4·767
14				1·0820	156·07	1·1521	135·45		
14				1·2881	186·82	1·3614	136·24		
15				0·9960	135·21	0·9899	136·60		
15	1·0691	11·83	2·98	0·9929	119·95	0·9859	121·65		
15				0·9942	119·35	0·9879	120·82		
15				1·1300	135·83	1·1280	120·96		
15				1·1925	143·37	1·1878	120·72		
15				1·3540	162·16	1·3456	120·50	2·210	4·983
15				0·9619	115·95	0·9561	121·16		
14				0·9285	119·45	0·9227	120·83		
15	1·0232	4·37	1·06	0·9790	104·55	0·9750	107·44		
16				1·0200	102·17	0·9504	107·50		
15				0·9861	103·60	0·9700	106·80	2·071	4·892
15				1·2120	128·51	1·2035	106·78		
15				1·2149	128·90	1·2075	106·74		
15				0·7160	76·13	0·7116	106·98		
10				0·9132	146·34	1·3610	107·51		

Von Kahlbaum bezogenes Salz wurde umkrystallisiert; doch konnte dadurch nicht alles eingeschlossene Natriumchlorid entfernt werden, und so musste zur Bestimmung des Natriumgehaltes geschritten werden. Es ergab sich bei der Untersuchung eine Anwesenheit von 0·3 % Chlornatrium, eine Verunreinigung, die für vorliegende Arbeit ohne Bedeutung ist.

Sämtliche Analysen wurden nach der Volhardschen Methode ausgeführt unter Benutzung $^1/_2$-norm. Lösungen von Silbernitrat und Ammonrhodanat. Die Silberlösung war mit reinem, geglühtem Chlorkalium eingestellt.

Wie die Zusammenstellung der Einzelergebnisse in der Tabelle ergiebt, ist auch beim Lithiumchlorid eine starke Zunahme der molekularen Drehung mit der Verdünnung zu bemerken, von 4·50 bis 4·98.

Da nun das Lithiumsulfat unter den Sulfaten dieselbe Ausnahmestellung einnimmt, wie das Lithiumchlorid unter den Chloriden, bei welchen Oppenheimer die Werte der molekularen Drehung konstant gefunden, so kann man vielleicht annehmen, dass das starke Anwachsen

der Drehung bei zunehmender Verdünnung eine spezielle Eigenschaft der Lithiumsalze ist.

Diese Erscheinung beim Lithiumchlorid war schon von Perkin beobachtet, doch decken sich die Werte Perkins nicht ganz mit den unserigen.

Tabelle 6.

Schwefelsäure.

t	*s*	*p*	*n*	*Ag*	*d*	*J*	*D*	*sp*	*m*
15	1·6129	70·07	11·53	1·0082	91·69	1·0020	91·53		
15				0·9940	91·35	0·9879	92·41		
15				1·1880	107·15	1·1807	90·96		
15				1·1660	105·80	1·1590	91·12	0·381	2·072
15				0·9515	85·91	0·9456	90·84		
14				1·0741	105·13	1·1435	91·45		
14				1·2750	123·12	1·3576	90·69		
14	1·4901	59·26	9·01	0·9120	91·57	0·9711	93·99		
15				0·9709	90·93	0·9650	94·23		
14				0·9225	92·63	0·9823	94·29	0·381	2·072
15				1·1940	112·54	1·1867	94·83		
14				0·9265	93·14	0·9866	94·42		
14				1·2390	124·14	1·3193	94·32		
14	1·3872	49·10	6·95	0·8880	89·63	0·9456	95·00		
14				0·9035	91·34	0·9621	95·50		
13				0·8800	96·19	1·0090	95·29	0·366	1·991
15				0·9685	92·68	0·9625	95·28		
14				1·1103	113·08	0·9389	95·68		
13				1·1850	129·55	1·3589	95·34		
13	1·2756	36·68	4·77	0·8554	95·31	0·9809	97·16		
13				0·8380	93·46	0·9610	97·26		
13				0·8458	95·05	0·9701	97·98		
13				0·8595	96·38	0·9856	97·78	0·360	1·960
12				0·9217	112·13	1·1448	97·92		
12				0·9230	112·08	1·1467	97·75		
11				0·9707	128·29	1·3155	97·45		
11	1·1791	25·00	3·008	0·7880	116·84	1·1747	99·49		
13				1·0350	118·07	1·1869	99·47		
15				0·9902	97·42	0·9839	99·02	0·372	2·030
15				1·0165	100·45	1·0102	99·45		
14				0·9170	97·21	0·9764	99·56		
14				0·9238	97·91	0·9837	99·53		
12	1·0612	9·25	1·002	0·7980	99·90	0·9913	100·77		
14				0·9220	98·59	0·9839	100·21		
12				0·7838	98·06	0·9740	100·69	0·402	2·196
13				1·0210	116·91	1·1708	99·85		
13				1·0021	114·73	1·1490	99·87		
12				1·0600	131·70	1·3169	100·01		

Nunmehr lag der Gedanke nahe, einmal Untersuchungen über das Verhalten der Säuren selbst anzustellen.

Die Schwefelsäure erwies sich zufolge einer Analyse als rein. Die Gehaltsbestimmungen der einzelnen Lösungen wurden durch Titration mit Normalnatronlauge angefertigt.

Die Einzelwerte für die molekulare Drehung der verschiedenen Lösungen variieren nicht allzustark; immerhin konnte durch dieselben die Perkinsche Angabe bezgl. der Abnahme der Molekularrotation ihre Bestätigung finden.

Tabelle 7.

Salzsäure.

t	*s*	*p*	*n*	*Ag*	*d*	*J*	*D*	*sp*	*m*
14	1·1336	27·10	8·42	1·2890	207·55	1·3726	151·23		
13				1·1930	205·95	1·3680	150·54		
13				0·8541	146·97	0·9793	150·10	2·207	4·476
11				0·7160	146·00	0·9705	150·42		
16				1·0510	146·67	0·9792	149·78		
11				0·7212	147·58	0·9771	151·04		
13				1·0085	173·60	1·1566	150·12		
13	1·0936	19·30	5·784	0·8565	133·25	0·9822	135·67		
13				0·8430	131·25	0·9667	135·76		
13				0·8503	132·29	0·9751	135·77	2·248	4·559
10				0·6403	129·74	0·9545	135·93		
11				0·8565	158·06	1·1607	136·17		
10				0·7902	159·00	1·1780	135·00		
10	1·0618	12·94	3·77	0·7956	147·16	1·1860	124·08		
13				0·8500	121·94	0·9747	125·13		
10				0·6451	120·04	0·9615	124·94	2·346	4·757
12				0·7625	117·95	0·9472	124·47		
16				1·2678	147·70	1·1817	125·01		
10				0·6314	117·25	0·9413	124·57		
10	1·0334	7·17	2·031	0·6660	112·62	0·9883	113·96		
13				0·8725	113·51	1·0001	113·45		
11				0·7173	110·90	0·9721	114·05		
11				0·6735	103·51	0·9127	113·41	2·395	4·856
12				0·9470	134·36	1·1814	113·72		
11				0·8761	134·70	1·1871	113·47		
10	1·0261	5·65	1·588	0·6460	106·15	0·9601	110·55		
15				1·8187	111·29	1·0132	110·83		
14				0·9405	111·72	1·0014	111·55		
13				1·0115	128·36	1·1600	110·67	2·414	4·931
12				0·9461	129·86	1·1755	110·50		
13				0·8382	106·50	0·9612	110·79		
15	1·0187	4·05	1·138	1·1606	123·82	1·1534	107·35		
15				1·2155	130·51	1·2080	108·03		
10				0·6670	107·16	0·9943	107·74	2·383	4·831
11				0·7426	108·00	1·0063	107·32		
12				0·8026	107·46	1·0000	107·46		
14	1·0076	1·900	0·523	0·9492	104·84	1·0107	103·74		
13				0·8832	104·55	1·0128	103·23		
14				0·9363	102·90	0·9970	103·20	2·342	4·746
11				0·7425	101·10	0·9810	102·98		
14				1·2110	123·12	1·1938	103·14		
11				0·8710	122·30	1·1804	103·62		

Auch hier wurde zuerst die chemische Reinheit der Säure konstatiert.

Um Schädigungen des Apparates zu vermeiden, welche das starke Rauchen konzentrierter Lösungen an der Luft im Gefolge haben konnte, wurde zum Ausgangspunkt der Untersuchung eine Konzentration gewählt, die gerade nicht mehr rauchte. Es wurden weit verdünntere Lösungen als bei den Untersuchungen von Perkin und Schönrock gemessen.

Zur Analyse wurde auch hier die volumetrische Methode benutzt.

Die Resultate, durchweg etwas höher als die von Perkin und Schönrock gefundenen, bestätigen in ihrem Verlauf die Angaben der Erwähnten.

Tabelle 8.

Bromkadmium.

t	*s*	*p*	*n*	*Ag*	*d*	*J*	*D*	*sp*	*m*
14	1·6198	46·574	2·774	0·9321	186·20	0·9925	187·70		
13				0·8632	185·86	0·9898	187·75		
13				0·8666	186·10	0·9938	187·26	1·336	20·18
11				0·7247	183·92	0·9853	186·70		
12				0·9578	222·40	1·1899	186·90		
9				0·8282	256·61	1·3687	187·51		
13	1·4469	37·53	1·997	0·8890	165·79	1·0159	162·62		
12				0·8100	163·66	1·0063	162·62		
12				0·8138	163·88	1·0110	162·10	1·329	20·07
12				0·8131	163·90	1·0105	162·23		
13				1·0493	190·88	1·2032	162·32		
11				0·8858	196·08	1·2006	163·32		
12	1·2293	22·53	0·973	0·9828	160·60	1·2198	131·53		
11				0·8967	158·37	1·2080	131·14		
12				0·8126	132·63	1·0096	131·38	1·321	19·95
12				0·8050	131·40	1·0003	131·38		
11				0·7245	129·28	0·9818	131·68		
11				0·7055	125·63	0·9562	131·43		
11	1·1211	12·46	0·5138	0·7420	117·00	1·0056	116·36		
11				0·7345	116·38	0·9954	116·91		
11				0·8914	141·00	1·2081	116·70	1·335	20·170
11				0·8812	139·59	1·1942	116·89		
11				0·7251	114·90	0·9825	116·95		
11				0·7105	112·64	0·9629	116·99		

Jodkadmium.

15	1·5807	44·53	1·924	0·9915	236·41	0·9854	239·91		
13				0·8812	242·39	1·0151	239·71		
12				0·7915	234·47	0·9833	238·42		
12				0·7825	233·16	0·9721	239·87	2·159	43·86
12				0·9278	276·50	1·1526	239·91		
10				0·7720	276·11	1·1509	239·92		
12	1·2837	27·07	0·951	0·9787	202·61	1·2152	166·65		
10				0·8017	199·86	1·1951	167·22		
11				0·7273	164·43	0·9856	166·83		
11				0·7300	164·42	0·9893	166·22	2·102	42·70
11				0·6970	156·96	0·9446	166·17		
12				0·7891	163·62	0·9802	166·93		

t	s	p	n	Ag	d	J	D	sp	m
12	1·1355	14·40	0·447	0·7864	128·16	0·9764	131·07		
12				0·7844	128·52	0·9744	131·89		
12				0·7878	128·60	0·9787	131·50		
12				0·7842	127·81	0·9742	131·20	2·094	42·54
11				0·8735	155·67	1·1838	131·50		
11				0·8561	152·61	1·1602	131·54		
10	1·0630	7·26	0·211	0·8054	138·21	1·1993	115·24		
10				0·8000	137·22	1·1926	115·06		
10				0·6545	111·30	0·9757	114·08	2·086	42·37
10				0·6520	110·88	0·9720	114·08		
10				0·8082	138·47	1·2048	114·93		

Das anormale Verhalten der wässerigen Lösungen der Halogenverbindungen des Kadmiums bei Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen, Leitvermögen und Überführungszahlen führte zu der Annahme, dass in demselben Molekularaggregate enthalten seien, die bei fortschreitender Verdünnung in die einfachen Molekeln zerfallen.

Nun hatte Oppenheimer in seiner bereits erwähnten Arbeit nachgewiesen, dass beim Kadmiumchlorid die Molekularaggregate ohne Einfluss auf die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene sind. Es war von Interesse, auch die Lösungen des Bromids und des Jodids in dieser Richtung zu untersuchen, da bei diesen Salzen die Neigung zur Bildung von Molekularaggregaten eine stärkere ist, wie bei dem Chlorid.

In der That zeigt auch die zugehörige Tabelle die völlige Unabhängigkeit der molekularen Drehung von der Konzentration, also auch von der elektrischen Dissociation.

Die Salze wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt und zum Ausgangspunkt die möglichst konzentriertesten Lösungen genommen. Die Analysen wurden nach der Volhardschen Methode ausgeführt.

Die Tabelle zeigt ferner, was schon Jahn[1]) konstatiert hatte, die Drehung des Bromids fast doppelt so gross, und die des Jodids angenähert viermal so gross als die des Chlorids, wofür Oppenheimer die Molekularrotation $m = 11{,}24$ gefunden hatte.

Es möge mir auch an dieser Stelle gestattet sein, Herrn Prof. Dr. Jahn, auf dessen Anregung hin ich vorliegende Arbeit unternommen, für seine Unterstützung und Förderung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

[1]) Wied. Ann. **43**, 293.

Über tautomere Umwandlungen in Lösungen.

Von

J. W. Brühl.

Inhalt: Einleitung. I. Oxymethylenkampfer. II. Formylbromkampfer. III. Oxymethylenphenylessigester (Formylphenylessigester). 1. Verhalten des flüssigen α-Oxymethylenphenylessigesters. 2. Verhalten des festen β-Isomeren gegen energiearme Medien. 3. Verhalten des festen β-Isomeren gegen alkoholische Medien. 4. Optisches Verhalten des Acetats des Oxymethylenphenylessigesters. 5. Chemische Natur des krystallisierten β-Esters und optisches Verhalten der beiden m-Nitrobenzoate des Oxymethylenphenylessigesters. — Zusammenfassung.

Einleitung.

In einer vor kurzem veröffentlichten Untersuchung über die Rolle der Medien im Lösungsvorgange[1]) habe ich den Begriff der „Medialenergie" entwickelt und gezeigt, dass diese wesentlich von der chemischen Beschaffenheit der Lösungsmittel abhängt. Es wurde zugleich nachgewiesen, dass die tautomerisierende Kraft der Medien sowohl mit ihrer aggregatspaltenden, ionisierenden und dielektrischen Kraft, als auch mit ihrer Verdampfungswärme, Schmelzwärme und spezifischen Wärme in naher Beziehung steht.

Die tautomerisierende Kraft der verschiedenen Lösungsmittel wurde bei den oben genannten Untersuchungen an dem α-mesityloxydoxalsauren Äthyl erprobt, einem Enol, welches in Lösungen allmählich, je nach der Natur des betreffenden Mediums mehr oder weniger rasch, in die zugehörige β- oder Ketoform umgewandelt wird. Es war von Interesse, das Verhalten in Lösungen auch bei solchen Körpern zu prüfen, bei welchen nach ihrer Zusammensetzung ebenfalls Tautomerisation möglich wäre, deren Stabilität aber von derjenigen der Mesityloxydoxalsäureester bedeutend abweicht und entweder viel grösser oder viel kleiner ist. Derartige Verbindungen sind unter anderen der Oxymethylenkampfer, der Formylbromkampfer und die beiden Formen, α und β, des Formylphenylessigesters oder Oxymethylenphenylessigesters. Eine vorläufige Mitteilung über Versuche mit den beiden letzteren Körpern, an welche indessen zu damaliger Zeit noch keine bestimmten Schlussfolgerungen geknüpft werden konnten, habe ich vor einigen Jahren gemacht[2])

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 1 (1899). [2]) Lieb. Ann. **291**, 217 (1896).

Diese Versuche sind inzwischen noch etwas vervollständigt worden und sollen nun im Zusammenhang mit den übrigen Beobachtungen und auf Grund der heutigen erweiterten Erfahrung und geklärteren Anschauung näher diskutiert werden.

Das Verhalten der Körper, sei es im homogenen, sei es im gelösten Zustande, wurde vorzugsweise vermittelst ihrer optischen Eigenschaften — Refraktion und Dispersion — geprüft, wodurch, wie ich nachgewiesen habe, jegliche tautomere Umwandlung sicher und leicht festgestellt werden kann. In den folgenden Tabellen 1—3, welche einer Erläuterung wohl nicht bedürfen, sind sämtliche Beobachtungen an den homogenen Körpern, an ihren Lösungen und an den Lösungsmitteln derart zusammengestellt, dass die Ergebnisse in jedem Falle kontrolliert werden können.

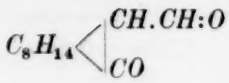
I. Oxymethylenkampfer.

Für den aus Kampfer, Natrium und Ameisensäureester von Claisen[1]) dargestellten Körper kommen vorzugsweise zwei Formeln in Betracht, nämlich:

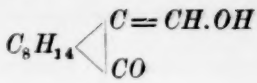
Tabelle 1.

Nr.	Gelöste Substanz	Lösungsmittel	Prozentgehalt an gelöster Substanz	Dichte d_4^t	Temperatur t	Brechungs- H_α
I, 1	Oxymethylenkampfer	Chloroform	32·012	1·3187	17·0	1·46926
I, 2	„	„	9·981	1·4277	18·2	1·45221
I, 3	„	„	9·981	1·4199	22·3	1·45001
I, 4	„	Methylalkohol	51·399	0·9293	16·7	1·41526
I, 5	„	„	9·949	0·8188	17·9	1·34333
I, 6	„	„	9·949	0·8175	19·3	1·34301
II, 1	Formylbromkampfer	Chloroform	45·540	1·4421	20·9	1·48056
II, 2	„	„	4·972	1·4778	19·8	1·44742
II, 3	„	Methylalkohol	45·946	0·9955	19·0	1·39096
II, 4	„	„	5·013	0·8107	20·8	1·33282
III	Phenylacetaldehyd	———	100	1·0316	18·0	*Li* 1·52181 *Tl* 1·53267

[1]) Lieb. Ann. **281**, 306 (1894).



Aldoform



Enolform

Claisen hat sich nach einer eingehenden Untersuchung für die Enolform entschieden und daher die Verbindung als Oxymethylenkampfer bezeichnet.

Obwohl nun aus diesen sehr gründlichen Untersuchungen die Enolform mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorgeht, so zeigt der fragliche Körper doch nicht lediglich die Reaktionen einer Hydroxylverbindung, sondern auch solche der Aldehyde. Er reduziert z. B. ammoniakalisches Silbernitrat, er verbindet sich mit Natriumbisulfit, Hydroxylamin Phenylhydrazin etc. Claisen selbst hält es denn auch für möglich, dass in den Lösungen neben Molekeln der Enolform auch solche der Aldoform vorhanden sind. Giebt man aber überhaupt diese Möglichkeit zu, so ist es klar, dass man aus chemischen Reaktionen allein einen völlig einwandfreien Beweis für die eine oder andere desmotrope Form des

Tabelle 1.

indizes n bei t^0		Bemerkungen	Nr.
Na	H_γ		
1·47231	1·48635	Frisch bereiteter Oxymethylenkampfer; trockenes, schneeweisses Krystallpulver, Schmelzp. 82°. Frische Lösung.	I, 1
1·45489	1·46695	Lösung I, 1 nach 2 Tagen mit Chloroform verdünnt.	I, 2
1·45269	1·46172	Lösung I, 2 nach 5tägigem Stehen 7 Stunden im Einschlussrohr auf 60—70° erhitzt und rasch abgekühlt.	I, 3
1·41806	1·43057	Das nämliche, frische Präparat von Oxymethylenkampfer. Frische Lösung.	I, 4
1·34518	1·35275	Lösung I, 4 nach 2 Tagen mit Methylalkohol verdünnt.	I, 5
1·34484	1·35243	Lösung I, 5 nach 1tägigem Stehen 7 Stunden im Einschlussrohr auf 60—70° erhitzt und rasch abgekühlt.	I, 6
1·48345	1·49639	Frisch bereiteter Formylbromkampfer; schöne, farblose Krystalle, Schmelzp. 42—44°. Frische Lösung.	II, 1
1·45001	1·46166	Lösung II, 1 nach 2 Tagen mit Chloroform verdünnt.	II, 2
1·39303	1·40223	Das nämliche, frische Präparat von Formylbromkampfer. Frische Lösung.	II, 3
1·33450	1·34144	Lösung II, 3 nach 5 Tagen mit Methylalkohol verdünnt.	II, 4
H_α	Na		
1·52265	1·52732	Frisch dargestelltes Präparat; farblose Flüssigkeit, Siedepunkt 96°, B. 23 mm.	III
H_β	H_γ		
1·53938	1·54974		

Nr.	Gelöste Substanz	Lösungsmittel	Prozentgehalt an gelöster Substanz	Dichte d_4^t	Temperatur t	Brechungs- H_α / Li / Tl / H_α
IV, 1	α-Oxymethylen-phenylessigester	———	100	1·1129	22·7	1·52804 / 1·54037
IV, 2	„	———	100	1·1200	20·5	1·53132
IV, 3	„	———	100	1·1221	20·8	1·53156
IV, 4	„	———	100	1·1209	18·3	1·53155
IV, 5	„	Chloroform	70·438	1·2059	19·6	1·51207
IV, 6	„	„	70·438	1·2025	18·4	1·51416
IV, 7	„	Äthylalkohol	25·55	0·8803	19·8	1·39689
IV, 8	„	„	25·55	0·8843	17·0	1·39800
IV, 9	„	„	25·55	0·8855	15·8	1·39883
V, 1	β-Oxymethylen-phenylessigester	Methylal	14·045	0·8993	15·3	1·37566
V, 2	„	Äthylalkohol	25·59	0·8788	22·5	1·39608
V, 3	„	„	25·59	0·8844	16·8	1·39818
V, 4	„	Methylalkohol	30·076	0·8918	17·2	1·37912
VI, 1	Acetat des Oxymethylenphenylessigesters	———	100	1·1291	22·2	1·52184
VI, 2	„	Benzol	19·087	0·9177	21·2	1·50031
VI, 3	„	Äthylalkohol	19·305	0·8553	20·6	1·38539
VI, 4	„	Chloroform	19·247	1·3978	21·0	1·46258
VII	α-*m*-Nitrobenzoat des Oxymethylenphenylessigesters	α-Bromnaphtalin	11·421	1·4580	21·4	1·64048
VIII	β-*m*-Nitrobenzoat des Oxymethylenphenylessigesters	α-Bromnaphtalin	11·433	1·4574	21·5	1·63943

indizes n bei t^0		Bemerkungen	Nr.
Na	*Hγ*		
Hα	*Na*		
1·52909	1·53429	Frisch bereitetes Präparat; farblose Flüssigkeit, Siedepunkt 139—140°, B. 16 mm.	IV, 1
Hβ	*Hγ*		
1·54821	1·56069		
Na	*Hγ*		
1·53672	1·56286	Präparat IV, 1 nach 4 Monaten grösstenteils erstarrt und durch Anwärmen wieder verflüssigt.	IV, 2
1·53685	1·56260	Präparat IV, 2 nach 4 Wochen wieder ca. $^1/_3$ auskrystallisiert, von welchem das Flüssige abgegossen und zur Messung benutzt wurde.	IV, 3
1·53697	1·56359	Frisch dargestelltes Präparat; farblos, flüssig, Siedep. 140°, B. 18 mm.	IV, 4
1·51671	1·53941	Präparat IV, 1—3, wieder vollkommen erstarrt, $^1/_2$ Stunde auf 80° erwärmt und verflüssigt. Chloroformlösung sofort untersucht.	IV, 5
1·51896	1·54192	Vorstehende Lösung IV, 5 nach 13 Tagen.	IV, 6
1·39928	1·40982	Präparat IV, 4 im frischen, flüssigen Zustande gelöst und die Lösung binnen 2 Stunden untersucht.	IV, 7
1·40036	1·41050	Vorstehende Lösung IV, 7 nach 7 Tagen.	IV, 8
1·40120	1·41147	Vorstehende Lösung IV, 7—8 nach 45 Tagen.	IV, 9
1·37776	1·38719	Frisch dargestelltes Präparat; farblose, trockene Kryställchen. Lösung in Methylal sofort untersucht.	V, 1
1·39841	1·40864	Frisch dargestelltes Präparat; farblose, trockene Kryställchen, Schmelzp. ca. 90°. Alkoholische Lösung sofort untersucht. Ein Teil der Lösung wurde verdunsten lassen, wobei sich keine Spur des krystallisierten β-Esters ausschied, sondern ein ölförmiger Körper zurückblieb.	V, 2
1·40052	1·41066	Vorstehende Lösung V, 4, nach 4 Monaten. Reagierte noch vollkommen neutral.	V, 3
1·38137	1·39125	Frisch dargestelltes Präparat; farblose Kryställchen. Methylalkoholische Lösung sofort untersucht. Aus der ohne Erwärmen verdunsteten Lösung scheidet sich ebenso wenig wie aus der äthylalkoholischen der krystallisierte β-Ester wieder ab, sondern es hinterbleibt ein flüssiger Körper.	V, 4
1·52698	1·55193	Frisch bereitetes Präparat; farbloses, dickflüssiges Öl, Siedepunkt 186°, B. 22 mm.	VI, 1
$H\beta = 1{\cdot}54022$			
1·50505	1·52753	Vorstehendes Präparat VI, 1; Benzollösung sofort untersucht.	VI, 2
1·38772	1·39793	Vorstehendes Präparat VI, 1; Alkoholische Lösung sofort untersucht.	VI, 3
1·46575	1·48051	Vorstehendes Präparat VI, 1; Chloroformlösung sofort untersucht.	VI, 4
1·64909	1·69381	Farbloses Krystallpulver; Schmelzp. 100—101°; Lösung sofort untersucht.	VII
1·64796	1·69227	Farbloses Krystallpulver; Schmelzp. 117—118°; Lösung sofort untersucht.	VIII

Tabelle 2.

Nr.	Gelöste Substanz	Lösungsmittel	Prozentgehalt an gelöster Substanz	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}=\mathfrak{R}$			
				$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma-\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$
I, 1	Oxymethylenkampfer	Chloroform	32·012	0·2801	0·2819	0·0102	50·42
I, 2	„	„	9·981	0·2803	0·2820	0·0094	50·46
I, 3	„	„	9·981	0·2827	0·2844	0·0097	50·89
I, 4	„	Methylalkohol	51·399	0·2829	0·2850	0·0114	50·92
I, 5	„	„	9·949	0·2831	0·2860	0·0110	50·97
I, 6	„	„	9·949	0·2851	0·2878	0·0111	51·31
II, 1	Formylbromkampfer	Chloroform	45·540	0·2190	0·2202	0·0064	56·72
II, 2	„	„	4·972	0·2198	0·2212	0·0073	56·94
II, 3	„	Methylalkohol	45·946	0·2188	0·2200	0·0063	56·66
II, 4	„	„	5·013	0·2175	0·2198	0·0071	56·32
III	Phenylacetaldehyd	———	100	0·2960	0·2982	0·0127	35·52
IV, 1	α-Oxymethylenphenylessigester	———	100	0·2772	0·2794	0·0136	53·22
IV, 2	„	———	100	0·2764	0·2787	0·0135	53·06
IV, 3	„	———	100	0·2760	0·2783	0·0133	52·99
IV, 4	„	———	100	0·2762	0·2786	0·0138	53·04
IV, 5	„	Chloroform	70·438	0·2782	0·2805	0·0137	53·42
IV, 6	„	„	70·438	0·2804	0·2828	0·0140	53·84
IV, 7	„	Äthylalkohol	25·55	0·2696	0·2717	0·0119	51·77
IV, 8	„	„	25·55	0·2674	0·2694	0·0108	51·35
IV, 9	„	„	25·55	0·2679	0·2699	0·0110	51·44
V, 1	β-Oxymethylenphenylessigester	Methylal	14·045	0·2788	0·2812	0·0145	53·53
V, 2	„	Äthylalkohol	25·59	0·2696	0·2715	0·0110	51·77
V, 3	„	„	25·59	0·2677	0·2697	0·0107	51·40
V, 4	„	Methylalkohol	30·076	0·2678	0·2698	0·0108	51·42

Tabelle 2.

$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}=\mathfrak{M}$		Bemerkungen	Nr.
$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma-\mathfrak{M}_a$		
50·74	1·83	Frisch bereiteter Oxymethylkampfer; trockenes, schneeweisses Krystallpulver, Schmelzp. 82°. Frische Lösung.	I, 1
50·77	1·69	Lösung I, 1 nach 2 Tagen mit Chloroform verdünnt.	I, 2
51·20	1·75	Lösung I, 2 nach 5tägigem Stehen 7 Stunden im Einschmelzrohr auf 60—70° erwärmt und rasch abgekühlt.	I, 3
51·30	2·05	Das nämliche frische Präparat von Oxymethylkampfer. Frische Lösung.	I, 4
51·47	1·97	Lösung I, 4 nach 2 Tagen mit Methylalkohol verdünnt.	I, 5
51·80	2·01	Lösung I, 5 nach 1tägigem Stehen 7 Stunden im Einschlussrohr auf 60—70° erwärmt und rasch abgekühlt.	I, 6
57·03	1·65	Frisch bereiteter Formylbromkampfer; schöne, farblose Krystalle, Schmelzp. 42—44°. Frische Lösung.	II, 1
57·30	1·87	Lösung II, 1 nach 2 Tagen mit Chloroform verdünnt.	II, 2
56·97	1·64	Das nämliche, frische Präparat von Formylbromkampfer. Frische Lösung.	II, 3
56·94	1·86	Lösung II, 3 nach 5 Tagen mit Methylalkohol verdünnt.	II, 4
35·78	1·52	Frisch dargestelltes Präparat; farblose Flüssigkeit, Siedep. 96°, B. 23 mm.	III
53·65	2·62	Frisch bereitetes Präparat; farblose Flüssigkeit, Siedepunkt 139—140°, B. 16 mm.	IV, 1
53·51	2·60	Präparat IV, 1 nach 4 Monaten grösstenteils erstarrt und durch Anwärmen wieder verflüssigt.	IV, 2
53·42	2·55	Präparat IV, 2 nach 4 Wochen wieder ca. $^1/_3$ auskrystallisiert, von welchem das Flüssige abgegossen und zur Messung benutzt wurde.	IV, 3
53·49	2·63	Frisch dargestelltes Präparat; farblos, flüssig, Siedep. 140°, B. 18 mm.	IV, 4
53·86	2·63	Präparat IV, 1—3 wieder vollkommen erstarrt, $^1/_2$ Stunde auf 80° erwärmt und verflüssigt. Chloroformlösung sofort untersucht.	IV, 5
54·31	2·69	Vorstehende Lösung IV, 5 nach 13 Tagen.	IV, 6
52·17	2·28	Präparat IV, 4 im frischen, flüssigen Zustande gelöst und die Lösung binnen 2 Stunden untersucht.	IV, 7
51·73	2·06	Vorstehende Lösung IV, 7 nach 7 Tagen.	IV, 8
51·83	2·12	Vorstehende Lösung IV, 7—8 nach 45 Tagen.	IV, 9
54·00	2·79	Frisch dargestelltes Präparat; farblose trockene Kryställchen. Lösung in Methylal sofort untersucht.	V, 1
52·13	2·11	Frisch dargestelltes Präparat; farblose, trockene Kryställchen, Schmelzp. ca. 90°. Alkoholische Lösung sofort untersucht. Ein Teil der Lösung wurde verdunsten lassen, wobei sich keine Spur des krystallisierten β-Esters ausschied, sondern ein ölförmiger Körper zurück blieb.	V, 2
51·78	2·06	Vorstehende Lösung V, 4 nach 4 Monaten. Reagierte noch vollkommen neutral.	V, 3
51·81	2·07	Frisch dargestelltes Präparat; farblose Kryställchen. Methylalkoholische Lösung sofort untersucht. Aus der verdunsteten Lösung scheidet sich ebenso wenig wie aus der äthylalkoholischen der krystallisierte β-Ester wieder ab, sondern es hinterbleibt ein flüssiger Körper.	V, 4

Nr.	Gelöste Substanz	Lösungsmittel	Prozentgehalt an gelöster Substanz	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} = \mathfrak{R}$			
				$\mathfrak{R}_a$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_a$	$\mathfrak{M}_a$
VI, 1	Acetat des Oxymethylenphenylessigesters	———	100	0·2701	0·2723	0·0129	63·19
VI, 2	„	Benzol	19·087	0·2688	0·2710	0·0131	62·89
VI, 3	„	Äthylalkohol	19·305	0·2718	0·2742	0·0140	63·60
VI, 4	„	Chloroform	19·247	0·2724	0·2746	0·0135	63·73
VII	*α-m*-Nitrobenzoat des Oxymethylenphenylessigesters	α-Bromnaphtalin	11·421	0·2623	0·2650	0·0170	89·45
VIII	*β-m*-Nitrobenzoat des Oxymethylenphenylessigesters	α-Bromnaphtalin	11·433	0·2604	0·2630	0·0160	88·79

Tabelle 3.

Dichte, Brechungsindizes, spezifische Refraktion

	Temperatur $t°$	Dichte d_4^t	Brechungsindizes „		
			Li	*Ha*	*Na*
Benzol, käuflich	21·6	0·8771	1·49483	1·49573	1·50042
Äthylalkohol, 96 % käuflich	21·4	0·8052		1·36107	1·36288
Methylalkohol, käuflich	18·1	0·7947	1·32790	1·32830	1·32983
Methylal, chemisch rein	18·2	0·8621	1·35199	1·35229	1·35397
α-Bromnaphtalin, Kahlbaum	19·4	1·4868	1·64838	1·64995	1·65876
Chloroform, chemisch rein	18·0	1·4844	1·44346	1·44389	1·44643

tautomeren Körpers im homogenen Zustande nicht ableiten kann. Neuere Untersuchungen haben ja vielfach gezeigt, wie ausserordentlich leicht unter Umständen tautomere Umwandlungen von statten gehen, dass es hierzu manchmal gar keines nachweisbaren äusseren Anstosses bedarf, die Tautomerisation also spontan erfolgen kann oder doch schon unter dem Einfluss neutraler Lösungsmittel.

Es war daher die Möglichkeit immerhin vorhanden, dass auch bei dem vorliegenden tautomeren Gebilde die Hydroxylgruppe erst unter dem Einflusse der chemischen Reagenzien hergestellt wird, dass also dem Körper im freien Zustande vielleicht doch die Aldoform zukommt, welche sich aber in die Enolform so leicht umlagert, dass vorzugsweise Reaktionen und Derivate dieser desmotropen Form erhalten werden.

$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}=\mathfrak{M}$		Bemerkungen	Nr.
$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma-\mathfrak{M}_\alpha$		
63·71	3·02	Frisch bereitetes Präparat; farbloses, dickflüssiges Öl, Siedep. 186°, B. 22 mm.	VI, 1
63·41	3·07	Vorstehendes Präparat VI, 1; Benzollösung sofort untersucht.	VI, 2
64·17	3·27	Vorstehendes Präparat VI, 1; alkoholische Lösung sofort untersucht.	VI, 3
64·26	3·17	Vorstehendes Präparat VI, 1; Chloroformlösung sofort untersucht.	VI, 4
90·37	5·79	Farbloses Krystallpulver; Schmelzp. 100—101°; Lösung sofort untersucht.	VII
89·69	5·46	Farbloses Krystallpulver; Schmelzp. 117—118°; Lösung sofort untersucht.	VIII

Tabelle 3.

und Dispersion der Lösungsmittel.

bei der Temperatur $t°$			$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}=\mathfrak{N}$		
Tl	H_β	H_γ	$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma-\mathfrak{N}_\alpha$
1·50565	1·51228	1·52231	0·3329	0·3356	0·0150
		1·37052	0·2748	0·2761	0·0065
1·33158	1·33362	1·33662	0·2555	0·2566	0·0059
1·35585	1·35801	1·36122	0·2511	0·2521	0·0057
1·66902	1·68245	1·70433	0·2453	0·2479	0·0159
1·44924	1·45271	1·45779	0·1789	0·1798	0·0049

Es schien daher wünschenswert, auch die physikalischen Eigenschaften des Oxymethylenkampfers kennen zu lernen und zu prüfen, ob er in Lösungsmitteln verschiedener Medialenergie eine tautomere Umwandlung erfährt, und welche desmotrope Form ihm, in dem einen oder anderen Medium gelöst, zukommt. Wegen des hohen Schmelzpunktes des Oxymethylenkampfers (82°) und der Schwierigkeit genauer Messungen bei so hoher Temperatur, wurde eine spektrometrische Messung im homogenen Zustande nicht ausgeführt und konnte um so eher unterlassen werden, als sich aus dem Verhalten in Lösungen auch die im homogenen Zustande vorliegende desmotrope Form bestimmen liess.

Da nach den bisherigen Erfahrungen bei tautomeren Gebilden die Enolform am besten in Chloroformlösung konserviert wird, während

Methyl- und Äthylalkohol die Ketisierung am meisten begünstigen, so wurde der Oxymethylenkampfer in chloroformischer und in methylalkoholischer Lösung untersucht. Die tautomerisierende Kraft der Medien hatte sich bei meinen an Mesityloxydoxalsäureester angestellten Beobachtungen [1]) als eine Zeit gebrauchende, und zwar als eine bei gewöhnlicher Temperatur erst im Laufe von mehreren Monaten zur vollen Wirkung kommende erwiesen. Der Oxymethylenkampfer erfährt nun aber, wie Claisen gefunden hat, bei längerem Liegen eine bisher unaufgeklärte Veränderung, er wird gelb und teigig, und auch in Lösungen verändert er sich allmählich und wird daraus nach längerer Zeit nicht mehr krystallinisch, sondern als klebrige Masse abgeschieden. Es war daher im vorliegenden Falle nicht ratsam, die Lösungen Monate lang liegen zu lassen; man beschränkte vielmehr die Einwirkung des Mediums bei gewöhnlicher Temperatur auf einige Tage und ersetzte dann weiter den Einfluss der Zeit durch denjenigen der Temperatur.

Es wurde demgemäss eine konzentrierte, frisch bereitete Lösung in Chloroform gemessen, darauf 2 Tage stehen lassen, mit Chloroform auf ca. 10% verdünnt und aufs neue beobachtet. Alsdann wurde die wieder in ein Glasrohr eingeschmolzene Lösung weitere 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt und dann noch 7 Stunden auf 60—70° erhitzt, worauf rasch abgekühlt und nochmals gemessen wurde. In ähnlicher Weise wurde mit der Lösung in Methylalkohol verfahren.

Wenn nun, wie Claisen annimmt, der vorliegende Körper im freien Zustand ein Enol ist, so muss derselbe in einer Lösung in Chloroform, welches ja die Enolform begünstigt, unverändert bleiben. Aber auch in einer methylalkoholischen Lösung wird, falls nach der Annahme Claisens dieses Enol stabil ist, keine erhebliche tautomere Umwandlung erfolgen, und demnach wird auch die Refraktion und Dispersion keine beträchtliche Verschiedenheit aufweisen können. Liegt dagegen kein stabiles Enol vor, also kein Oxymethylenkampfer, sondern im Gegenteil eine sehr labile Aldoform, der Formylkampfer, so werden die Lösungen in Chloroform und Methylalkohol von vornherein ein verschiedenes und mit der Zeit immer mehr divergierendes optisches Verhalten zeigen, und die methylalkoholischen, vorzugsweise die Aldoform enthaltenden Lösungen werden erheblich kleinere optische Werte ergeben müssen. Die Beobachtungen lieferten nun folgende aus Tabelle 2 entnommene Zahlen.

Wie man auf den ersten Blick wahrnimmt, sind keine wesentlichen Unterschiede im optischen Verhalten der Lösungen in Chloroform und

[1]) Diese Zeitschr. 30, 1 (1899).

Tabelle 4.

Nr.	Lösungsmittel	Prozentgehalt an gelöster Substanz	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
I, 1	Chloroform	32·012	50·42	50·74	1·83	Frische Lösung
I, 2	„	9·981	50·46	50·77	1·69	Nach 2 Tagen verdünnt
I, 3	„	9·981	50·89	51·20	1·75	Nach weiteren 5 Tagen noch 7 Stunden erhitzt
I, 4	Methylalkohol	51·399	50·92	51·30	2·05	Frische Lösung
I, 5	„	9·949	50·97	51·47	1·97	Nach 2 Tagen verdünnt
I, 6	„	9·949	51·31	51·80	2·01	Noch 1 Tag gestanden und 7 Stunden erhitzt.

in Methylalkohol vorhanden. Die Differenzen halten sich in den Grenzen der Versuchsfehler, wie sich noch deutlicher bei dem Vergleich der in Tabelle 2 verzeichneten spezifischen Refraktionen und Dispersionen $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_1$ ergiebt, welche von dem Einfluss des hohen Molekulargewichts frei sind. Die mehrere Tage gestandenen und die erhitzten Lösungen in Chloroform, resp. in Methylalkohol unterscheiden sich untereinander nicht mehr als die frisch bereiteten. Von besonderer Bedeutung ist aber, dass die methylalkoholischen Lösungen in keinem einzigen Falle kleinere Konstanten lieferten als die Chloroformlösungen, sondern im Gegenteil ausnahmslos sogar noch etwas grössere.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass der gelöste Körper gegenüber Lösungsmitteln stabil ist, und dass er weder durch Methylalkohol, noch durch Chloroform eine tautomere Umwandlung erfährt. Die konzentrierten, frischen Lösungen und die auf ca. 10% verdünnten und 2 Tage gestandenen zeigen bei dem einen wie bei dem anderen Medium kaum eine Spur von Veränderung. Durch die Erwärmung erfolgt in beiden Lösungsmitteln eine gleiche, jedoch nur sehr schwache Veränderung des gelösten Körpers, welche wahrscheinlich in dem Beginn irgend einer Art von Zersetzung besteht, aber sicher in keiner Aldisierung, da die Refraktionswerte nicht abnehmen, sondern sogar ein wenig wachsen, während die Dispersion praktisch konstant bleibt.

Dass wir es hier mit keiner labilen Aldoform, sondern mit einer stabilen Enolform zu thun haben, welche durch Auflösung in Methylalkohol eben so wenig verändert wird wie durch Lösung in Chloroform, ergiebt sich auch durch den Vergleich der beobachteten optischen Werte mit den für die Enolform, den Oxymethylenkampfer, berechneten. Für diesen Körper, $C_8H_{14}\begin{cases} C = CH.OH \\ CO \end{cases}$, ergiebt die Rechnung folgende Zahlen:

$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
46·33	49·84	1·34

Die beobachteten Werte sind nun, wie ein Blick auf Tabelle 4 lehrt, durchaus nicht kleiner als die für die Enolform berechneten, wie es notwendig der Fall sein müsste, wenn hier die einer Äthylenbindung entbehrende Aldoform $C_8H_{14}\begin{cases}CH.CH:O\\ |\\ CO\end{cases}$ vorläge. Es ist demnach sicher, dass diese desmotrope Form weder in Chloroform-, noch in methylalkoholischer Lösung besteht, vielmehr in beiden die Enolform enthalten ist. Dass die beobachteten optischen Konstanten sogar noch etwas grösser sind als die für die Enolform berechneten, hängt mit dem von mir längst nachgewiesenen Umstande zusammen, dass durch eine unmittelbare Nachbarschaft von Äthylengruppen und Carbonylgruppen sowohl das Refraktions- als namentlich auch das Dispersionsvermögen auffallend erhöht wird. Ich habe dies am Mesityloxyd und Phoron, den Mesityloxydoxalsäureestern und noch vielen anderen, den verschiedenartigsten Reihen angehörenden Körpern beobachtet, insbesondere aber auch an allen Kampferverbindungen, welche die erwähnte Gruppennachbarschaft aufweisen. So verhält sich z. B. der Methoxy- und der Äthoxymethylenkampfer[1]), welche Körper Claisen mit aller Bestimmtheit als Sauerstoffäther, $C_8H_{14}\begin{cases}C=CH.OR\\ |\\ CO\end{cases}$, charakterisiert hat, ferner der von mir dargestellte Kampfercarbonsäurekohlensäureester, dessen Synthese und Abbau zu der Formel $C_8H_{14}\begin{cases}C.CO.OC_2H_5\\ \|\\ C.O.CO.OC_2H_5\end{cases}$ geführt hat[2]). Neuerdings beobachtete auch A. Haller[3]) die gleiche Erscheinung bei einer grossen Reihe von Alkylenkampfern der Zusammensetzung $C_8H_{14}\begin{cases}C=CHR\\ |\\ CO\end{cases}$, in welchen sich also ebenfalls direkt vereinigte Äthylen- und Karbonylgruppen vorfinden. Es war daher von vornherein mit Sicherheit zu erwarten, dass der Oxymethylenkampfer, wenn ihm die Enolform zukommt, sich in derselben Weise verhalten, demnach noch grössere spektrometrische Werte zeigen würde, als die Rechnung für diese Form ergiebt, wie es sich denn auch thatsächlich bestätigt hat.

Da der gelöste Oxymethylenkampfer in beiden, hinsichtlich der tautomerisierenden Kraft so verschiedenartigen Medien, und bei gewöhn-

[1]) J. W. Brühl, Studien über Tautomerie: Journal f. prakt. Chemie (2) 50, 209 (1894).

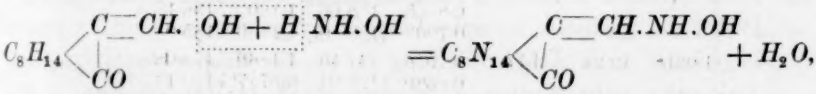
[2]) J. W. Brühl, Untersuchungen über die Terpene: Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3391. 3709 (1891).

[3]) Compt. rend. 128, 1370 (1899).

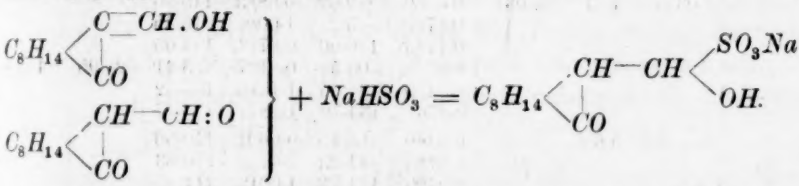
licher Temperatur wie nach dem Erwärmen sicher die Enolform besitzt, und keinerlei Neigung zur Aldisation erkennbar ist, so folgt daraus, dass ihm auch im homogenen Zustande nur die Enolform zukommen kann.

Bestätigt wird dieses Resultat auch noch durch den Umstand, dass, wie vorher erwähnt wurde, das methylierte und das äthylierte Produkt Derivate der Enolform und nicht der Aldoform sind. Denn nach früheren Beobachtungen wird durch Einführung von Alkylen in tautomerisierbare Gebilde die Tendenz zur Enolisierung herabgedrückt[1]). Wenn nun auch die alkylierten Produkte Abkömmlinge der Enolform sind, so muss diese desmotrope Form um so mehr der Muttersubstanz zukommen.

Was nun die aldehydischen Reaktionen des Oxymethylenkampfers anbelangt, so sind dieselben, wie schon Claisen bemerkte, auch mit der Enolform vereinbar. So kann z. B. die Vereinigung mit Hydroxylamin in folgender Weise stattfinden:



und die Addition von Cyanwasserstoff oder von Natriumbisulfit könnte eben sowohl durch Anlagerung an die Äthylenbindung wie an die Carbonylgruppe zustandekommen:



Die chemischen Reaktionen bieten demnach für die Annahme, dass in den Lösungen des Körpers neben Enolmolekeln auch solche der Aldoform vorhanden seien, keine hinreichende Stütze. Dagegen ist das optische Verhalten des vorliegenden Körpers in Lösungen so verschiedenartiger Medialenergie wie Chloroform und Methylalkohol mit einer solchen Annahme durchaus unvereinbar und führt zu dem Schlusse, dass das Einwirkungsprodukt von Ameisensäureester auf Kampfer ausschliesslich aus der Enolform, dem Oxymethylenkampfer, besteht, welche zu tautomerer Umwandlung in die Aldoform, den Formylkampfer, keinerlei Neigung zeigt.

[1]) J. W. Brühl, Studien über Tautomerie: Journal f. prakt. Chem. (2) **50**, 180 ff. (1894).

II. Formylbromkampfer.

Obwohl eine tautomere Umwandlung der Enolform des Oxymethylenkampfers selbst in die Aldoform nicht ausführbar ist, gelang es mir doch in Gemeinschaft mit meinem Freunde Ossian Aschan, ein Derivat dieser tautomeren Aldoform, nämlich den Formylbromkampfer, darzustellen [1]).

In Tetrachlorkohlenstoff löst sich der Oxymethylenkampfer ebenso unverändert auf, wie in Chloroform oder Methylalkohol. Dass eine Tautomerisation auch in diesem Lösungsmittel nicht stattfinden kann, folgt nach dem von mir nachgewiesenen Zusammenhange schon aus der Verdampfungswärme des Tetrachlorkohlenstoffs, welche — und somit auch die Medialenergie überhaupt — bedeutend geringer ist als bei Chloroform [2]).

Die Anwesenheit von unverändertem Oxymethylenkampfer in der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff ergiebt sich auch auf chemischem Wege, nämlich aus der Thatsache, dass eine Bromlösung momentan und in der Kälte entfärbt wird, und zwar so lange, bis genau 2 Atome Brom auf 1 Mol des gelösten Kampferderivats aufgenommen sind, wodurch die Gegenwart einer Äthylenbindung in diesem Körper bestätigt wird.

Das sehr unbeständige Additionsprodukt spaltet spontan 1 Mol Bromwasserstoff ab und hinterlässt die Verbindung $C_{11}H_{15}BrO_2$.

In ganz analoger Weise verhält sich der Methyl- und der Äthyläther des Oxymethylenkampfers, indem dieselben ebenfalls 1 Mol Brom addieren, alsdann aber 1 Mol Methyl-, resp. Äthylbromid abspalten.

Die Entstehung des Körpers $C_{11}H_{15}BrO_2$ wurde von Aschan und mir durch die folgenden Bildungsgleichungen interpretiert:

$$\left.\begin{array}{l} C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C\text{—}CH.OH \\ | \\ CO \end{array}\right. + Br_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CBr\text{—}CBrH.OH \\ | \\ CO \end{array}\right. \\ C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C\text{—}CH.OR \\ | \\ CO \end{array}\right. + Br_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CBr\text{—}CBrH.OR \\ | \\ CO \end{array}\right. \end{array}\right\} \text{I}$$

$$\left.\begin{array}{l} C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CBr\text{—}CBrH.OH \\ | \\ CO \end{array}\right. = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CBr\text{—}CH:O \\ | \\ CO \end{array}\right. + HBr \\ C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CBr\text{—}CBrH.OR \\ | \\ CO \end{array}\right. = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CBr\text{—}CH:O \\ | \\ CO \end{array}\right. + RBr \end{array}\right\} \text{II}$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2398 (1894).

[2]) Diese Zeitschr. **30**, 43 ff. (1899).

Dass in dem Bromprodukt keine Enolform mehr vorliegt, sondern eine Aldoform, konnte durch eine Reihe chemischer Reaktionen wahrscheinlich gemacht werden.

Zunächst addiert das bromierte Derivat im Gegensatz zum Oxymethylenkampfer und seinen Äthern kein Brom, es enthält also hiernach keine Äthylenbindung. Während der Oxymethylenkampfer Ester und Äther liefert, zeigt das Substitutionsprodukt keine dieser Hydroxylreaktionen. Ebensowenig ist es, entgegen allen Oxymethylenverbindungen, in Alkalien löslich und liefert auch nicht die den Oxymethylenkörpern gemeinsame Farbreaktion mit Eisenchlorid. Dagegen ist das Bromderivat, ganz anders, wie der Oxymethylenkampfer, unbeständig gegenüber Alkalien und zersetzt sich damit fast momentan und in der Kälte in ameisensaures Salz und gewöhnlichen Bromkampfer, welchen Vorgang wir folgendermassen formulierten:

$$C_8H_{14}\begin{cases}CBr-CH:O\\ CO\end{cases} + NaOH = NaO.CH:O + C_8H_{14}\begin{cases}CBrH\\ CO.\end{cases}$$

Mit den Aldehydreagenzien: Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Natriumbisulfit, fuchsinschweflige Säure, ammoniakalischem Silbernitrat treten die erwarteten Umsetzungen ein, allein dieselben haben ja, wie im vorstehenden Abschnitte gezeigt, keine entscheidende diagnostische Bedeutung, da der Oxymethylenkampfer, $C_{11}H_{16}O_2$, alle diese Aldehydreaktionen, obwohl er sicher kein Aldehyd ist, ebenso liefert wie sein Bromierungsderivat $C_{11}H_{15}BrO_2$.

Hiernach war es, wenngleich die übrigen, vorher erwähnten chemischen Eigenschaften schon für das Vorliegen einer Aldoform sprechen, immerhin recht wünschenswert, diesen Schluss durch das optische Verhalten zu prüfen.

Das Bromderivat wurde ebenso wie der Oxymethylenkampfer in Chloroform- und in Methylalkohollösung untersucht. Die aus Tab. 2 entnommenen Beobachtungen der molekularen Refraktion und Dispersion sind im folgenden zusammengestellt:

Tabelle 5.

Nr.	Lösungsmittel	Prozentgehalt an gelöster Substanz	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
II, 1	Chloroform	45·540	56·72	57·03	1·65	Frische Lösung
II, 2	„	4·972	56·94	57·30	1·87	Nach 2 Tagen verdünnt
II, 3	Methylalkohol	45·946	56·66	56·97	1·64	Frische Lösung
II, 4	„	5·013	56·32	56·94	1·86	Nach 5 Tagen verdünnt.

Die Lösungen in Chloroform und in Methylalkohol, solche von ca. 45% und von ca. 5%, frische oder gestandene, liefern, wie man sieht, annähernd gleiche Werte. Der Einfluss der Natur des Mediums der Konzentration und der Zeit ist also — ein Charakteristikum beständiger Körper — sehr gering. Eine Tautomerisation der vorliegenden Form findet demnach durch keines der beiden, medialenergetisch sehr verschiedenen Lösungsmittel statt, und man hat allen Grund, anzunehmen, dass der Verbindung im homogenen Zustande die nämliche desmotrope Form zukommt wie in Lösung.

Dass dies, wie schon durch das chemische Verhalten wahrscheinlich gemacht wurde, die Aldoform:

$$C_8H_{14}\begin{cases} CBr - CH{:}O \\ CO \end{cases}$$

ist, ergiebt sich auch aus dem Vergleiche der für einen solchen Körper berechneten spektrometrischen Werte:

$\mathfrak{M}_a$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_a$
56·08	56·78	1·49

mit den vorher angeführten beobachteten Zahlen. Die Übereinstimmung ist eine so vollkommene, wie man sie bei Lösungen nur erwarten kann. Der Körper enthält danach sicher keine Äthylenbindung, welche der Carbonylgruppe benachbart sein müsste, entsprechend etwa den Formeln:

$$C_8H_{14}\begin{cases} C{=}CBr.OH \\ CO \end{cases} \quad \text{oder} \quad C_8H_{13}Br\begin{cases} C{=}CH.OH \\ CO \end{cases}.$$

Denn in solchem Falle würden sich, wie beim Oxymethylenkampfer, sehr viel höhere spektrometrische Werte ergeben.

Die optische Untersuchung hat demnach das Resultat der chemischen durchaus bestätigt, und es kann kein Zweifel sein, dass hier eine Aldoform, und zwar eine sehr beständige vorliegt, dass somit *die Enolform des Oxymethylenkampfers durch Anstausch eines Wasserstoffatoms gegen Brom in die Aldoform umgewandelt wird.*

III. Oxymethylenphenylessigester (Formylphenylessigester).

Während wir im Oxymethylenkampfer eine Enolform und im Formylbromkampfer eine Aldoform von grosser Beständigkeit kennen lernten, von welchen Formen bisher keine direkt in die desmotrope umgewanwandelt werden konnte, liegen in den von W. Wislicenus[1]) entdeck-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20,** 2933 (1887).

ten zwei Modifikationen des Oxymethylenphenylessigesters, resp. Formylphenylessigesters Gebilde von höchst merkwürdiger Unbeständigkeit und Umwandlungsfähigkeit vor.

Durch Einwirkung von Phenylessigester auf Ameisensäureester in Gegenwart von Natrium erhielt Wislicenus zwei isomere Körper, einen flüssigen (α) und einen fesen (β). In einer nächsten Abhandlung[1]) erklärte es Wislicenus für wahrscheinlich, dass ber flüssige (α) der Formylphenylessigester, $C_6H_5 \cdot \underset{\underset{CH:O}{|}}{CH} \cdot CO \cdot OC_2H_5$, sei, der feste und stärker *sauere* (β) die desmotrope Enolform, $C_6H_5 \cdot \underset{\underset{CH \cdot OH}{\|}}{C} \cdot CO \cdot OC_2H_5$, also der Oxymethylenphenylessigester. In einer dritten, ausführlichen Arbeit[2]) kam der genannte Forscher zu dem Ergebnisse, dass die der α- und β-Form erteilten Strukturformeln zu vertauschen seien, dass also dem flüssigen (α-)Ester, welcher nämlich die Eisenchloridreaktion liefert, die Enolform eines Oxymethylenphenylessigesters, dem festen (β-)Ester, welcher dagegen durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, die Aldoform eines Formylphenylessigesters zukomme. Zu gleicher Zeit habe ich mit von dem Entdecker mir zur Verfügung gestellten Präparaten diesen interessanten Gegenstand in spektrometrischer Beziehung untersucht[3]). Ich kam zu dem vorläufigen Resultate, dass dem flüssigen Ester (α) im homogenen Zustande die Enolform zukomme, während es unentschieden blieb, ob der feste Ester (β) im homogenen Zustande die Aldoform darstelle. Dagegen ergab sich, dass der eine wie der andere der genannten Körper in Lösungen, und je nach dem Medium, in welchem er sich befindet, eine tautomere Umwandlung erfährt.

1. Verhalten des flüssigen α-Oxymethylenphenylessigesters.

In der folgenden Zusammenstellung (Tabelle 6 Seite 48) findet man zunächst diejenigen Beobachtungen, welche den flüssigen Ester, der hier als α-Oxymethylenphenylessigester bezeichnet ist, betreffen.

Die aus diesen Zahlen ableitbaren Schlussfolgerungen sind bereits in meiner Abhandlung in Liebigs Annalen[4]) mitgeteilt worden und sollen daher hier nur kurz rekapituliert werden. Das Detail der Messungen, welches dort nicht angegeben wurde, ist hier in den Tabellen 1, 2 und 3 enthalten.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 767 (1895).
[2]) Lieb. Ann. **291**, 147 (1896).
[3]) Lieb. Ann. **291**, 217 (1896). [4]) a. a. O.

Tabelle 6.

Nr.	Lösungsmittel	Prozentgehalt an gelöster Substanz	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
IV, 1	———	100	53·22	53·65	2·62	Frisches flüss. Präparat
IV, 2	———	100	53·06	53·51	2·60	Obiges, allmählich erstarrtes und durch Erwärmung wieder verflüssigtes Präparat
IV, 3	———	100	52·99	53·42	2·55	Der flüssige Anteil des wieder partiell erstarrten obigen Präparats.
IV, 4	———	100	53·04	53·49	2·63	Frisches flüss. Präparat
IV, 5	Chloroform	70·438	53·42	53·86	2·63	Präparat IV, 1—3, durch Erwärmen verflüssigt und dann sofort gelöst
IV, 6	„	70·438	53·84	54·31	2·69	Vorstehende Lösung nach 13 Tagen
IV, 7	Äthylalkohol	25·55	51·77	52·17	2·28	Lösung des Präparats IV, 4 nach 2 Stunden
IV, 8	„	25·55	51·35	51·73	2·06	Vorstehende Lösung nach 7 Tagen
IV, 9	„	25·55	51·44	51·83	2·12	Vorstehende Lösung nach 45 Tagen

Man sieht zunächst, dass verschiedene Präparate des frisch bereiteten, flüssigen Esters, IV,1 und IV,4, sehr angenähert gleiche Konstanten ergeben. Das erste derselben, nachdem es sich allmählich, innerhalb von vier Monaten, und spontan in die feste Form (β) umgewandelt hatte und durch kurzes Anwärmen wieder verflüssigt worden war, lieferte bei der unmittelbar darauf vorgenommenen Messung Werte (IV, 2), welche mit denen des frisch dargestellten Präparates vollkommen übereinstimmen. Dieses verflüssigte Präparat erstarrte wieder nach einigen Wochen partiell, und der vom Auskrystallisierten abgegossene, noch flüssig gebliebene Anteil ergab wieder praktisch identische Zahlen (IV, 3).

Die Lösung der flüssigen Verbindung in Chloroform, IV, 5, sofort gemessen, lieferte nun ebenfalls von den vorstehenden nur sehr wenig abweichende Konstanten, und dieselben zeigten, nachdem die Lösung 13 Tage gestanden und von neuem untersucht worden war, IV,6, keine wesentliche Änderung. Durch die Auflösung in Chloroform wird also keine merkliche chemische Umwandlung, Tautomerisation, bewirkt und jedenfalls keine Aldisierung, in welchem Falle die optischen Konstanten abnehmen müssten, während sie sich im Gegenteil aus der Chloroformlösung noch etwas höher ergeben, als bei der homogenen flüssigen Verbindung.

Ganz anders verhalten sich dagegen die alkoholischen Lösungen. Schon die binnen 2 Stunden nach erfolgter Auflösung ausgeführten Messungen, IV,7, ergeben einen frappanten Abfall sämtlicher spektrometrischen Werte, und eine erneute Messung nach siebentägigem Stehen IV,8, ergiebt noch etwas kleinere Zahlen, welche nun konstant bleiben und nach weiteren 45 Tagen, IV,9, eine merkliche Änderung nicht mehr erfahren.

Diese Erscheinungen habe ich bereits in meiner zitierten vorläufigen Mitteilung dahin gedeutet, dass die homogene flüssige Verbindung die Enolform darstellt, welche in Chloroformlösung erhalten, in alkoholischer Lösung aber in die Aldoform umgewandelt wird. Meine inzwischen ausgeführten eingehenden Untersuchungen über den Einfluss der Medien auf die Ester der Mesityloxydoxalsäure[1]) bestätigen diese Interpretation auf das vollkommenste. Wie die α-Form des Oxymethylenphenylessigesters, so verhält sich auch die α-Form des Mesityloxydoxalsäureesters, welche zweifellos eine Enolform darstellt und in Chloroformlösung sehr beständig ist, in alkoholischen Lösungen aber tautomer umgewandelt wird. Ein Unterschied ist nur insofern vorhanden, als bei dem α-Mesityloxydoxalsäureester die tautomere Umwandlung viel langsamer erfolgt und Monate in Anspruch nimmt, während sie bei dem α-Oxymethylenphenylessigester sich ausserordentlich rasch, zum grössten Teil schon binnen zwei Stunden, vollzieht.

Dass die alkoholische Lösung des α-Oxymethylenphenylessigesters thatsächlich nicht mehr diese Enolform, sondern die tautomere Aldoform $C_6H_5.\underset{\underset{CH:O}{|}}{CH}.CO.OC_2H_5$ enthält, ergiebt sich auch noch daraus, dass die Übereinstimmung zwischen den für diese Aldoform berechneten Werten und den bei den alkoholischen Lösungen beobachteten, namentlich bei den nach mehrtägigem Stehen konstant gewordenen Lösungen eine recht gute ist, insbesondere hinsichtlich der Refraktion. Für die obige Aldoform verlangt die Rechnung:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
	51·07	51·50	1·74

während die alkoholische Lösung ergab:

nach 7tägigem Stehen	51·35	51·73	2·06
nach 45tägigem Stehen	51·44	51·83	2·12

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 1 (1899).

Die Enolform dagegen, welche in dem homogenen flüssigen α-Oxymethylenphenylessigester und in den Chloroformlösungen desselben vorliegt, muss, wenn die angenommene Struktur $C_6H_5 \cdot \underset{\underset{CH \cdot OH}{\|}}{C} \cdot CO \cdot OC_2H_3$ zutrifft, nicht nur wegen der Umwandlung der Aldehydbindung in die Äthylenbindung grössere optische Werte ergeben als die Aldoform, sondern noch dadurch besonders erhöhte, dass in dieser Enolform, ebenso wie im Oxymethylenkampfer etc., die Äthylenbindung einer Carbonylgruppe benachbart ist. Ausserdem ist in dieser Enolform die Äthylengruppe auch noch einer Phenylgruppe direkt benachbart, welcher Umstand ebenfalls ganz allgemein die optischen Werte in die Höhe treibt. In der That sind denn auch die bei dem homogenen Oxymethylenphenylessigester und bei seinen Chloroformlösungen beobachteten Werte durchgehends erheblich grösser als diejenigen, welche die Rechnung ohne Berücksichtigung dieses besonderen Einflusses der genannten Gruppennachbarschaft liefern würde, unter welchen Umständen sich die Konstanten

$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
52·08	52·44	1·90

ergeben.

Als sehr wichtig ist noch zu erwähnen, dass die alkoholischen Lösungen des α-Oxymethylenphenylessigesters, welche also nicht mehr diese Enolform, sondern den tautomeren Formylphenylessigester enthalten, beim Verdunsten im Vakuum oder an der Luft einen flüssigen Körper hinterlassen, welcher die homogene Aldoform sein dürfte und also jedenfalls nicht identisch ist mit dem festen oder β-Ester, welchen Wislicenus für die Aldoform hält.

2. Verhalten des festen β-Isomeren gegen energiearme Medien.

Wir kommen nun zur Diskussion der Resultate, welche die Untersuchung der β-Modifikation des Esters ergeben hat. Dieses feste, krystallinische Isomere, das wir hier als β-Oxymethylenphenylessigester bezeichnen, ist im homogenen flüssigen Zustande nicht messbar, da es nicht ohne tautomere Umwandlung geschmolzen werden kann. Als die beständigere Modifikation ist es aber auch schwerer löslich, namentlich in nichtalkoholischen Medien[1]). Eine genügend konzentrierte Lösung in

[1]) Nach meinen Erfahrungen geht der flüssige α-Ester immer allmählich in den festen β-Ester über, während ich eine entgegengesetzte spontane Umwandlung der festen in die flüssige Modifikation nie beobachtet habe. Der feste Ester ist daher als der bei gewöhnlicher Temperatur beständigere zu bezeichnen.

Chloroform, deren Vergleich mit der Chloroformlösung des α-Oxymethylenphenylessigesters sehr wünschenswert gewesen wäre, liess sich nicht herstellen. Dagegen wurde im Methylal ein Medium gefunden, welches den Körper in genügendem Masse löst.

Eine frisch bereitete und sofort gemessene Lösung des β-Oxymethylenphenylessigesters in Methylal lieferte nun Werte für die gelöste Substanz, welche fast ganz gleich sind denjenigen, die sich aus einer frischen Chloroformlösung des α-Oxymethylenphenylessigesters ergaben:

Tabelle 7.

	$\mathfrak{M}_a$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_a$
α-Ester, Chloroformlösung	53·42	53·86	2·63
β-Ester, Methylallösung	53·53	54·00	2·79

Eine frische und kalt bereitete Lösung des festen β-Esters in Methylal enthält danach sicher keine merkliche Quantität der Aldoform, nämlich des desmotropen Formylphenylessigesters, in welchem Falle die optischen Konstanten viel kleiner hätten ausfallen müssen[1]).

Es ist dies ein für die vorliegenden verwickelten Isomerieerscheinungen fundamental wichtiges Resultat, dessen Bedeutung aber erst im Lichte des neulich nachgewiesenen Zusammenhanges zwischen der tautomerisierenden Kraft und den übrigen Äusserungen der Medialenergie der Lösungsmittel völlig klar wird.

Das Methylal besitzt nämlich nur eine kleine Verdampfungswärme, ungefähr von der Grössenordnung derjenigen des Benzols, und demnach kann auch die tautomerisierende Kraft des Methylals nur schwach sein.

Wenn somit der feste β-Ester in Methylal aufgelöst wird, so kann eine momentane Umwandlung in den flüssigen α-Ester ebensowenig stattfinden, als wenn ein anderes energiearmes Medium, wie Benzol oder Chloroform, zur Auflösung benutzt wird. In derartigen frischen Lösungen muss demnach der β-Ester noch chemisch unverändert enthalten sein. Dies ist denn auch in der That der Fall, wie leicht nachgewiesen werden kann. Lässt man nämlich eine frische, kalt bereitete Lösung des festen β-Esters in einem dieser Medien, ohne zu erwärmen, im Vakuum rasch verdunsten, so krystallisiert der ursprüngliche β-Ester sofort wieder aus, am vollständigsten aus Chloroform, d. h. aus dem am wenigsten umlagernden, energieärmsten Medium.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich also, dass der krystallisierbare β-Ester in einer frischen Methylallösung chemisch unverändert ent-

[1]) Eine nur sehr verdünnt herstellbare Chloroformlösung des festen β-Esters liefert übrigens, wie ich mich überzeugt habe, sogar noch etwas grössere Werte als konzentrierte Lösungen des flüssigen α-Esters in Chloroform.

halten ist, und das optische Verhalten dieser Lösung lehrt zugleich, dass der gelöste Körper nicht die Aldoform des α-Esters oder Formylphenylessigester sein kann. Dies wird übrigens noch dadurch bestätigt, dass diese Aldoform, welche aus dem α-Ester durch Einwirkung alkoholischer Medien erhalten wird, nicht krystallisiert, sondern flüssig ist.

Die optischen Werte des festen β-Esters in Methylallösung sind nun, wie wir sahen, annähernd gleich den Konstanten des flüssigen α-Esters im homogenen Zustande oder in Chloroformlösung. Hieraus folgt nun natürlich keineswegs, dass die in diesen Lösungen enthaltenen Körper identisch seien, was vielmehr durch die Art der Verdunstungsrückstände direkt widerlegt wird. Dagegen ergiebt sich aus dem obigen, dass der Sättigungszustand oder die Saturationsformel des flüssigen α- und des festen β-Esters identisch sind.

Die Isomerie dieser beiden Körper kann demnach nicht, wie Wislicenus annimmt, die eines Enols und einer Aldoform sein, unter welchen Umständen stets eine bedeutende spektrische Verschiedenheit wahrnehmbar ist, sondern es muss eine andere Art von Isomerie vorliegen, welche Gleichheit der optischen Konstanten zulässt.

3. Verhalten des festen β-Isomeren gegen alkoholische Medien.

Während nun der feste β-Ester, in Methylal gelöst, die nämlichen optischen Konstanten ergiebt, wie der flüssige α-Ester in Chloroformlösung, ungeachtet der zweifellosen Verschiedenheit der gelösten Substanz, liefern Lösungen des festen β-Esters in energiereichen Medien, wie Äthyl- oder Methylalkohol, ganz andere Werte. Diese ändern sich nach längerem Stehen der Lösungen nur sehr wenig, und zwar nehmen sie etwas ab. Merkwürdigerweise sind sie fast gleich denjenigen Werten, welche die alkoholischen Lösungen des flüssigen α-Esters ergaben, und die ebenfalls nach längerem Stehen eine schwache Abnahme zeigten:

Tabelle 8.

	Lösungsmittel	Prozentgehalt an gelöster Substanz	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
α-Ester	Äthylalkohol	25·55	51·77	52·17	2·28	Lösung nach 2 Stunden untersucht
„	„	25·55	51·35	51·73	2·06	Vorstehende Lösung nach 7 Tagen
„	„	25·55	51·44	51·83	2·12	Vorstehende Lösung nach 45 Tagen
β-Ester	Äthylalkohol	25·59	51·77	52·13	2·11	Frische Lösung
„	„	25·59	51·40	51·78	2·06	Vorstehende Lösung nach 4 Monaten
„	Methylalkohol	30·076	51·42	51·81	2·07	Frische Lösung

Wie man sieht, lieferte die methylalkoholische Lösung schon in frischem Zustande nahezu absolut genau die nämlichen Konstanten, wie die Lösungen in Äthylalkohol nach längerem Stehen. Es sind dies aber, wie schon vorher nachgewiesen wurde, die Konstanten der Aldoform. In der That hinterbleibt, wenn man frisch bereitete Lösungen des festen β-Esters in Methylalkohol oder in Äthylalkohol kalt verdunsten lässt, keine Spur des gelösten krystallisierten Körpers, sondern eine ölförmige Substanz, welche sich in nichts von derjenigen unterscheidet, die eine alkoholische Lösung des α-Esters beim Verdunsten hinterlässt.

Aus allem Vorstehenden ergiebt sich also, dass sowohl der flüssige α-, wie der feste β-Ester, welche in Lösungsmitteln von geringer Medialenergie, wie Choroform, Methylal etc., chemisch unverändert aufgenommen werden, durch energiereiche Lösungsmittel, nämlich durch Methyl- oder Äthylalkohol, in ein und dieselbe Aldoform sehr rasch umgewandelt werden.

Wislicenus hat nun gezeigt, dass der feste β-Ester die Eisenchloridreaktion im ersten Momente der Lösung nicht giebt, wohl aber nach einigem Stehen. Hieraus kann aber nach allem oben Dargelegten nicht geschlossen werden, dass der feste β-Ester die Aldoform darstellt, was sicher nicht der Fall ist, sondern nur, dass dieser β-Ester einer anderen Art von Isomerie angehört, bei welcher eben die Eisenchloridreaktion fehlt. Denn die Aldoform, welche beim Verdunsten alkoholischer Lösungen von α- oder von β-Ester als Öl hinterbleibt, liefert diese Reaktion wohl, ebenso wie die Enolform, nur in schwächerem Grade, wie denn noch eine ganze Menge unzweifelhafter Ketoformen durch Eisenchlorid gefärbt werden, wie z. B. der Kampferkarbonsäureester $C_8H_{14}\begin{cases}CH.CO.OC_2H_5\\ |\\ CO,\end{cases}$ die monalkylierten Acetessigester u. s. w. Ebenso wie bei derartigen Körpern jeglicher Grund zu der Annahme eines Gehaltes an Enolform fehlt, so ist auch bei den alkoholischen Lösungen des α- und des β-Oxymethylenphenylessigesters ein solcher Enolgehalt durch nichts anderes zu begründen, als durch die Eisenchloridreaktion, welche eben keineswegs als entscheidend gelten kann.

4. Optisches Verhalten des Acetats des Oxymethylenphenylessigesters.

In Bezug auf die vorstehend dargelegte Ungleichheit der optischen Konstanten des α- und β-Esters in alkoholischen Lösungen einerseits und in solchen in Chloroform oder Methylal andererseits könnte man nun vielleicht den Einwand erheben, dass die Ursache nicht notwendig

in einer tautomeren Umwandlung (Aldisierung) gesucht werden müsse, sondern dass möglicherweise die Wirkung der verschiedenen Medien, der Alkohole einerseits, des Chloroforms und Methylals andererseits, eine rein physikalische sei, dass die ersteren Medien aus irgend welchen physikalischen Gründen geringere Konstanten liefern, ohne chemische Umlagerung hervorzurufen. So wenig wahrscheinlich aus mehreren Gründen ein solcher Einwand von vornherein sein mochte, so hielt ich es doch für wünschenswert, ihn experimentell zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wurde das mir auf meine Bitte von Herrn Wislicenus zur Verfügung gestellte Acetat des Oxymethylenphenylessigesters untersucht, und zwar, da dieser Körper flüssig ist, sowohl im homogenen Zustande, als auch in Lösungen. Die Konstitution des Acetats kann keine andere sein, als die durch die Formel: $C_6H_5.C.CO.OC_2H_5$ ausgedrückte. Er entsteht sowohl aus dem flüssigen α-Oxymethylenphenylessigester $C_6H_5.C.CO.OC_2H_5$, $CH.O.CO.CH_3$ $CH.OH$, als auch aus der festen β-Modifikation, durch Acetylierung, wobei sich also die β-Form intermediär in die α-Form umlagert.

Nach der obigen Struktur des Acetats würde, ebenso wie in dem Oxymethylenphenylenessigester selbst, wieder die Äthylengruppe einerseits der Phenyl-, andererseits der Carbonylgruppe benachbart sein, wonach also auch bei der vorliegenden Verbindung ein Überschuss der optischen Werte gegenüber den berechneten zu erwarten wäre, wie dies auch bei dem freien Enol beobachtet wurde. Für ein Acetat von obiger Konstitution ergiebt die Rechnung, ohne Berücksichtigung des Einflusses der Nachbarschaft der genannten Gruppen, folgende Werte:

$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
61·50	62·00	2·13

während die Beobachtungen die nachstehenden Konstanten lieferten:

Tabelle 9.

Nr.	Lösungsmittel	Prozentgehalt an gelöster Substanz	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
VI, 1	———	100	63·19	63·71	3·02	Frisch dargest. Präparat
VI, 2	Benzol	19·087	62·89	63·41	3·07	Frische Lösung
VI, 3	Äthylalkohol	19·305	63·60	64·17	3·27	Frische Lösung
VI, 4	Chloroform	19·247	63·73	64·26	3·17	Frische Lösung

Man sieht also in der That, dass auch im vorliegenden Falle, wie zu erwarten war, die beobachteten Werte gegenüber den berechneten einen erheblichen Überschuss aufweisen.

Es zeigt sich nun aber weiter, dass bei diesem Acetat, welches einer tautomeren Umwandlung nicht fähig ist, die optischen Werte von der Natur des Lösungsmittels nur wenig beeinflusst werden. Die aus den Lösungen in Benzol, Äthylalkohol und Chloroform abgeleiteten Konstanten des Acetats unterscheiden sich von denjenigen des homogenen Körpers nicht wesentlich, sie sind zum Teil etwas kleiner, zum Teil etwas grösser. Insbesondere wichtig und entscheidend ist aber das Resultat, dass die Lösungen in Chloroform und in Äthylalkohol nahezu ganz identische Konstanten ergeben, während gerade bei diesen in Bezug auf Medialenergie sehr verschiedenen Lösungsmitteln sich auffallende Differenzen zeigten, wenn irgend eine der beiden Formen des freien Oxymethylenphenylessigesters sich in Lösung befand. Der Einfluss der Medien in diesen letzteren Fällen darf also in der That auf ihre verschiedene tautomerisierende Kraft zurück geführt werden, und die bedeutende Verminderung der Konstanten in alkoholischen Lösungsmitteln kann nicht anders als eine Umwandlung des α- und des β-Oxymethylenphenylessigesters in die Aldoform, in den Formylphenylessigester, gedeutet werden.

5. Chemische Natur des krystallisierten β-Esters und optisches Verhalten der beiden *m*-Nitrobenzoate des Oxymethylenphenylessigesters.

Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten: Welches ist die chemische Natur der β-Modifikation des Oxymethylenphenylessigesters im krystallisierten Zustande und gelöst in energiearmen Medien, wie Methylal, Chloroform etc.

Die Ansicht von Wislicenus geht dahin, dass diese β-Form im homogenen festen Zustande identisch sei mit der Aldoform, dem Formylphenylessigester, dass sie von alkoholischen Medien zunächst unverändert aufgenommen werde (daher Ausbleiben der $FeCl_3$-Reaktion), aber allmählich zum grössten Teile in die tautomere α-Enolform, welche durch $FeCl_3$ gefärbt wird, übergehe. Dagegen sollen Methylal, Chloroform, Benzol, also gerade die energiearmen Medien, diese Umwandlung der Aldoform β in die Enolform α viel rascher und auch vollständiger bewirken.

Nach allem vorstehend Nachgewiesenen scheinen mir diese Annahmen nicht mehr haltbar. Insbesondere möchte ich hier nochmals hervorheben, dass das optische Verhalten der alkoholischen Lösungen des β-Esters ein allmähliches Enolisieren desselben durchaus nicht be-

stätigt, sondern das gerade Gegenteil, eine fortschreitende Aldisierung ergiebt. Sehr merkwürdig wäre es auch, wenn gerade die energieärmsten Medien (Chloroform etc.) die tautomere Umwandlung mehr beschleunigten, als die energiereichsten, die Alkohole.

Unter den Gründen, welche Wislicenus zur Annahme der Aldoform für den festen β-Ester bestimmten, sind die wichtigsten folgende:

1. Dass Lösungen des β-Esters nicht sofort, sondern erst nach einigem Stehen durch $FeCl_3$ gefärbt werden, während der α-Ester diese Reaktion momentan liefert.

2. Dass der krystallisierte β-Ester auf Phenylisocyanat nicht einwirkt, während der homogene flüssige α-Ester sich damit verbindet, allerdings nur sehr langsam.

3. Dass isomere Derivate der beiden Ester nicht beobachtet, sondern aus beiden nur ein Benzoat und auch nur ein Acetat erhalten wurden.

Wislicenus ist der Ansicht, dass sich hieraus die Strukturisomerie der beiden Ester im Sinne der Enol- und der Aldoform, also Sättigungsisomerie, ergebe, während, wenn Stereomerie vorläge, im Sinne der beiden Enolformen:

$$C_6H_5.C.CO.OC_2H_5 \quad \text{resp.} \quad C_2H_5O.CO.C.C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

noch unbekannte Nebenumstände die gewünschte Reaktion erschweren oder verhindern.

So hat denn auch thatsächlich Claisen von dem Oxymethylenkampfer $C_8H_{15}\begin{cases}C=CH.OH\\CO\end{cases}$, welcher in zwei stereomeren Formen zu erwarten wäre, nur eine erhalten, während zwei, wahrscheinlich stereomere, Benzoate dargestellt werden konnten. Dagegen gelang es bei keinen anderen Acyl-, Alkyl- und Arylderivaten, zwei Formen zu isolieren, obwohl diese Derivate zum Teil, wie der Oxymethylenkampfer selbst, gut krystallisieren.

So ist es denn auch später Wislicenus geglückt, zwei verschiedene Derivate des Oxymethylenphenylessigesters zu gewinnen, nämlich zwei *m*-Nitrobenzoate, welche beide Brom addieren, also eine Äthylenbindung enthalten und demnach stereomer sein könnten. Die optische Untersuchung von Bromnaphtalinlösungen dieser mir von Herrn Wislicenus zur Verfügung gestellten Isomeren, von welchen das eine, als α-bezeichnete (VII der Tabellen), bei 110—111°, das andere, β- (VIII der Tabellen), bei 117—118° schmilzt, lieferte Refraktions- und Dispersionswerte, welche sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Dies ergiebt sich namentlich, wenn man, wegen des sehr hohen Molekulargewichts, nicht die molekularen, sondern die spezifischen Refraktionskonstanten $\mathfrak{R}_a$ und $\mathfrak{R}_{Na}$ und die spezifische Dispersion $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_a$ mit einander vergleicht, wobei sich dann ergiebt, dass die Differenzen, insbesondere hinsichtlich der Refraktion, noch innerhalb der Versuchsfehler liegen:

Tabelle 10.

Nr.	Lösungsmittel	Gelöste Substanz in %	$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$
VII.	α-*m*-Nitrobenzoat des Oxymethylenphenylessigesters	α-Bromnaphtalin	11·421	0·2623	0·2650	0·0170
VIII.	β-*m*-Nitrobenzoat des Oxymethylenphenylessigesters	α-Bromnaphtalin	11·433	0·2604	0·2630	0·0160

Das optische Verhalten der beiden *m*-Nitrobenzoate ist daher mit der Annahme, dass diese Körper stereomer seien, in Übereinstimmung. Denn in solchen Fällen *können* die spektrischen Konstanten der Isomeren gleich sein, wenn sie es auch nicht unter allen Umständen sein *müssen*[1]). Jedenfalls sind die beiden isomeren Nitrobenzoate nicht sättigungsisomer, da alsdann Gleichheit der optischen Werte unmöglich wäre.

[1]) J. W. Brühl, Diese Zeitschr. **21**, 385 (1896).

Diese Beobachtungen an den Nitrobenzoaten würden also die Annahme von Enol- und Aldoform, das heisst von Sättigungsisomerie, bei den ungelösten α- und β-Modifikationen des Oxymethylenphenylessigesters nicht bestätigen. Dagegen würden sie mit der Annahme von Stereomerie übereinstimmen. Das vorher nachgewiesene isospektrische Verhalten der Lösungen dieser beiden Modifikationen selbst in energiearmen Medien (Chloroform und Methylal) spricht ebenfalls für das Vorliegen von Stereomerie.

Wenn nun auch die Gleichheit der optischen Konstanten bei den Lösungen der beiden Formen des Oxymethylenphenylessigesters in energiearmen Medien und bei den beiden Nitrobenzoaten unvereinbar ist mit dem Vorliegen von Sättigungsisomerie (Enol-Aldoisomerie), so ist diese optische Gleichheit doch nicht im Widerspruch mit einer anderen Art von Strukturverschiedenheit, nämlich mit Stellungsisomerie.

Eine derartige Strukturisomerie wäre denkbar im Sinne der Formeln:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.CO.OC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH.OH \end{array}$$

flüssige α-Form, als Enol reagierend

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.CO.OH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH.OC_2H_5 \end{array}$$

feste β-Form, als Säure, nicht als Enol reagierend.

Diese Formulierung, welche mir von Herrn Claisen privatim mitgeteilt und auch in seinem Vortrage vor der deutschen chemischen Gesellschaft (am 11. Dezember 1899) erwähnt wurde, würde einige Bedenken heben, die namentlich gegen das Vorliegen von Stereomerie erhoben wurden, insbesondere den Einwand, dass die feste β-Form, obwohl die stärker saure, keine Eisenchloridreaktion und auch keine Phenylisocyanatverbindung liefert. Denn die Claisensche Formulierung würde dies ohne weiteres erklären. Für die Beseitigung dieses, wie schon oben erörtert, keineswegs Ausschlag gebenden Einwandes gegen das Vorliegen von stereomeren Formen würde man aber andere, nicht mindere Schwierigkeiten eintauschen. Denn nicht allein müsste man bei Claisens Formulierung eine ebenso grosse Beweglichkeit der Äthylgruppe wie des Hydroxylwasserstoffs annehmen, sondern man müsste ferner das eine der isomeren *m*-Nitrobenzoate als Säureanhydrid der aciden festen β-Form $C_6H_5.C.CO.OH$, nämlich als

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.CO.O.CO.C_6H_4.NO_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\

Indessen scheint mir noch eine dritte Möglichkeit die Isomerie der beiden Formen des Oxymethylenphenylessigesters zu deuten nicht ausgeschlossen, nämlich derart, dass der krystallisierte β-Ester der höher associierte wäre. Denn die von Wislicenus ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung[1]), obwohl sie nur wenig abweichende Zahlen bei den beiden Isomeren ergeben haben, möchte ich doch nicht als ganz entscheidend ansehen.

Die Versuche mit Eisessiglösungen (in einer Maximalkonzentration von ca. 1 bis 2 %) sind am wenigsten massgebend, da dieses bekanntlich recht gut dissociierende Medium wohl im stande sein könnte, den etwa associierten β-Ester in Einzelmolekeln zu zersplittern. Die Versuche mit Benzollösungen sind aber ebenfalls nicht einwandfrei. Denn der flüssige α-Ester wurde zwar bis zu einer Maximalkonzentration von 3 %, der krystallisierte β-Ester aber nur in zehnmal schwächerer Konzentration (ca. 0·3 %) untersucht. Bei dieser grossen Verdünnung dürfte auch das Benzol eine genügende dissociierende Kraft besitzen, um etwa hier vorliegende Molekularkomplexe zu zerplittern, und es möchte wohl schwer fallen, aus so verdünnten Benzollösungen, namentlich wenn sie etwas gestanden haben, die Krystalle des β-Esters durch Verdunsten wieder zu gewinnen. In diesem Falle würde aber der Beweis fehlen, dass die Benzollösung noch den unveränderten Körper enthält, und es würde also auch die Gefrierpunktserniedrigung keine Auskunft darüber geben können, ob der β-Ester im krystallisierten Zustande monomolekular oder ein Associationsprodukt (einer resp. beider sterischer Formen des α-Enols) ist. Übrigens haben fast sämtliche Gefrierpunktsbestimmungen bei dem β-Ester etwas höhere Werte geliefert wie bei dem α-Ester, wie dies auch Wislicenus bemerkt.

Auch J. Traube[2]) hat sich auf Grund der Volumverhältnisse der beiden Ester dafür ausgesprochen, dass der feste β-Ester ein Associationsprodukt sei, welche Auffassung Wislicenus[3]) ebenfalls für diskutabel hält.

Es ist übrigens keineswegs notwendig, hier an ein Produkt *chemischer* Polymerisation, mit besonderer Strukturformel, zu denken, die Association könnte vielmehr eine rein physikalische, molekulare sein.

Wir haben also drei Möglichkeiten, die Isomerie der beiden Formen α und β des Oxymethylenphenylessigesters zu deuten: Stereomerie,

[1]) Lieb. Ann. **291**, 167 und 170 (1896).
[2]) Lieb. Ann. **291**, 189 (1896).
[3]) Loc. cit. Fussnote.

Stellungsisomerie und verschiedener Associationsgrad. Jede dieser Annahmen ist mit dem gesamten optischen Verhalten vereinbar, und für jede derselben lassen sich auch noch anderweitige Argumente anführen, doch sind dieselben in keinem Falle entscheidend, so dass man diese Frage vorläufig noch nicht für spruchreif erklären kann. Hingegen dürfte die vierte Annahme, nach der die beiden Isomeren in der Beziehung von Enol- und Aldoform zu einander stünden, welche Möglichkeit seiner Zeit von Wislicenus gerade als die am meisten wahrscheinliche betrachtet wurde, nach den vorstehenden Darlegungen als beseitigt gelten.

Zusammenfassung.

1. Es war auf physikalischem Wege zu prüfen, ob der von Claisen aus Kampfer mittels Ameisensäureester und Natrium dargestellte Körper, welcher sowohl alkoholische als auch aldehydische chemische Reaktionen besitzt, im homogenen Zustande eine Enol- oder eine Aldoform darstellt. Im ersteren Falle musste der Körper ein sehr beständiger, im anderen ein zu tautomerer Umwandlung (Enolisation) ganz besonders geneigter sein. Die optische Untersuchung bestätigte die Annahme Claisens, dass der fragliche Körper ein Enol, $C_8H_{14}\begin{cases}C=CH.OH\\ |\\ CO\end{cases}$, der echte Oxymethylenkampfer sei, während von einer Umwandlungsfähigkeit in die tautomere Aldoform, $C_8H_{14}\begin{cases}CH.CH:O\\ |\\ CO\end{cases}$, den Formylkampfer, keinerlei Andeutungen zu erkennen waren. Der Oxymethylenkampfer ist demnach eine äusserst beständige Enolform.

2. Während eine direkte tautomere Umwandlung des Oxymethylenkampfers in Formylkampfer auf keine Weise gelingt, lässt sich aus ersterem Körper ein Monobromsubstitutionsprodukt darstellen, welches schon nach den früheren chemischen Untersuchungen von Aschan und Brühl als ein Derivat der Aldoform des Oxymethylenkampfers, also des Formylkampfers, aufgefasst wurde. Die optische Prüfung hat diese Annahme vollkommen bestätigt. Das bromierte Derivat der Aldoform, $C_8H_{14}\begin{cases}CBr.CH:O\\ |\\ CO\end{cases}$, der Bromformylkampfer, ist als Aldoform ebenso beständig wie der Oxymethylenkampfer als Enolform.

3. Die physikalische, namentlich die optische Untersuchung der von W. Wislicenus entdeckten beiden Isomeren, welche aus Phenylessig-

ester, Ameisensäureester und Natrium erhalten werden, hat gezeigt, dass die flüssige α-Form sowohl im homogenen Zustande als auch in Lösungen in energiearmen Medien (Chloroform etc.) bestimmt als Enol besteht, von der Formel $C_6H_5.C.CO.OC_2H_5$. Ebenso konnte nachgewiesen

$$\begin{matrix} \| \\ CH.OH \end{matrix}$$

werden, dass die energiereichen alkoholischen Medien die α-Enolform sehr rasch in die Aldoform $C_6H_5.\overset{|}{C}H.CO.OC_2H_5$ umwandeln, welche

$$\begin{matrix} | \\ CH:O \end{matrix}$$

ebenfalls flüssig ist.

Es wurde weiter gezeigt, dass eine frisch bereitete Lösung der krystallisierten β-Modifikation des Esters in energiearmen Medien, wie Methylal, Chloroform, Benzol etc., aus welchen der gelöste Körper unverändert abgeschieden werden kann, weder die α-Enolform, noch die Aldoform enthält, die ja beide flüssig sind. Das optische Verhalten ergab vielmehr, dass die feste β-Modifikation im homogenen Zustande und frisch gelöst in energiearmen Medien ein Isomeres der α-Enolform von gleichem Sättigungsgrade — also ebenfalls eine Äthylenbindung enthaltend — bildet. Ob die Verschiedenheit zwischen der flüssigen α- und der festen β-Form auf Stereomerie, auf Stellungsisomerie oder auf ungleichem Associationsgrad beruht, konnte dagegen nicht mit Bestimmtheit entschieden werden. Nach längerer Einwirkung verwandeln die energiearmen Medien den festen β-Ester in eine flüssige Modifikation, welche aber mit der Aldoform sicher nicht ident, sondern mit der flüssigen α-Enolform identisch oder stereomer ist.

Die alkoholischen Medien verwandeln dagegen auch den krystallisierten β-Ester, ebenso rasch wie den flüssigen α-Enolester, in die flüssige Aldoform, den Formylphenylessigester.

Heidelberg, im Mai 1900.

Zur Thermodynamik der Normalelemente.

I. Mitteilung.

Von

Ernst Cohen.

1. Wo nunmehr die schönen Untersuchungen über das Clark- und Westonnormalelement, in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von Kahle, Jaeger und Wachsmuth[1]) unternommen, zum Abschluss gelangt sind und durch die sorgfältigen Bestimmungen von Callendar und Barnes[2]) eine erfreuliche Bestätigung erfahren haben, schien es mir lohnend, diese, auf experimenteller Grundlage erhaltenen Ergebnisse thermodynamisch zu prüfen.

Es ist ja nicht nur die E.K. des Clarkelements als Einheit der Potentialdifferenz im Gebrauch, sondern auch der Wert der Kalorie ist durch die jüngsten Bestimmungen von Callendar und Barnes[3]) in nahe Beziehung zu dieser Normalen getreten.

Bei der Untersuchung, welche nachstehend mitgeteilt werden soll, hat sich herausgestellt, dass die Anschauungen, welche über den Reaktionsmechanismus der Normalelemente herrschen, den Thatsachen nicht entsprechen und infolge ihrer Unvollständigkeit bereits zu falschen Konsequenzen und Berechnungen geführt haben.

Es sollen diese Vorstellungen näher erörtert werden; sodann soll eine Theorie der Normalelemente entwickelt und am Clarkelement rechnerisch durchgeführt werden. Dann wird sich zeigen, dass dieselbe mit dem Versuch in erfreulicher Übereinstimmung steht.

2. Durch die Untersuchungen von Jahn[4]) ist die Gültigkeit der berühmten Gibbs- von Helmholtzschen Gleichung, welche die Beziehung zwischen der elektrischen Energie, der chemischen und dem

[1]) Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenk. **12**, 117 (1892); **13**, 191. 293 (1893). — Wied. Ann. **51**, 174. 203 (1894); **64**, 92 (1898). — Jäger und Wachsmuth, Elektrotechn. Zeitschr. **15**, 507 (1894); Wied. Ann. **59**, 575 (1896). — W. Jäger, Elektrotechn. Zeitschr. **18**, 647 (1897); Wied. Ann. **13**, 354 (1897). — Jäger und Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1898, 161.

[2]) Proc. Roy. Soc. **62**, 117.

[3]) Rep. Brit. Association 1899, Sektion A. Phys. Rev. X Nr. 4 p. 202, April 1900.

[4]) Wied. Ann. **28**, 21 und 491 (1886); **63**, 44 (1897).

Temperaturkoëffizienten einer reversiblen galvanischen Kette darstellt, sowohl qualitativ wie quantitativ sicher gestellt worden.

Wir nehmen diese Gleichung als Grundlage unserer weiteren Erörterungen:

$$E = \frac{E_c}{n\varepsilon_0} + T\frac{dE}{dT}. \qquad (1)$$

3. Sowohl die E. K. wie auch der Temperaturkoëffizient des Clark- und Westonelements sind durch die vorstehend genannten Messungen mit so grosser Genauigkeit festgelegt worden, dass wir darin ein vorzügliches Material finden, um E_c mit Hilfe der Gleichung 1 zu berechnen.

Wir wollen die betreffende Rechnung hier vorläufig allein für das Clarkelement durchführen, da für die Westonkette noch einige experimentell zu bestimmende Grössen fehlen.

Soll E_c auch aus kalorisch bestimmten Zahlen berechnet werden, so ist es nötig, sich eine Vorstellung darüber zu machen, was im Element vorgeht, wenn ε_0 Coulombs hindurch gegangen sind.

Bis dahin wurde der Reaktionsmechanismus beim Stromdurchgang (siehe z. B. Nernst, Theoretische Chemie 2. Aufl. 1898 S. 657—658) folgendermassen vorgestellt:

$$Zn + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2Hg + ZnSO_4. \qquad (A)$$

Wäre diese Darstellungsweise richtig, so würde, wenn 2×96540 Coulombs die Kette durchflossen hätten und, somit ein Grammatom Zink in Lösung gegangen wäre, die Wärmetönung E_c der Unterschied zwischen den Bildungswärmen von $ZnSO_4$ und Hg_2SO_4 sein.

Schon sogleich möchte ich darauf hinweisen, dass unter normalen Verhältnissen, d. h. unterhalb 39° das gebildete $ZnSO_4$ sich sofort mit dem vorhandenen Wasser der Lösung zu $ZnSO_4.7H_2O$ hydratieren wird, welcher Vorgang von einer starken Wärmeentwickelung begleitet ist.

Würde man indessen statt der Gleichuug A folgende annehmen:

$$Zn + Hg_2SO_4 + aq. \rightleftarrows 2Hg + ZnSO_4.7H_2O, \qquad (A')$$

so würde man zu völlig falschen Resultaten kommen, wie z. B. MacIntosh in seiner Abhandlung über Normalelemente[1]).

Derselbe untersuchte eine Kette, welche ähnlich der Clarkschen zusammengesetzt war, indes waren Zn und $ZnSO_4.7H_2O$ durch Cu und $CuSO_4.5H_2O$ ersetzt worden.

Für die Wärmetönung, welche darin stattfindet, bringt er den Unterschied der Bildungswärmen des $CuSO_4.5H_2O$ und des Hg_2SO_4 in Rechnung, also nach dem Schema:

[1]) The Journal of Physical Chemistry 2, 185 (1898).

$$Cu + Hg_2SO_4 + aq \rightleftarrows 2Hg + CuSO_4.5H_2O. \qquad (B)$$

Aus der gemessenen E. K. dieser Kette (0·3613 Volt) bei $T^0 = 290$ und dem Temperaturkoëffizienten $\frac{dE}{dT} = -$ 0·0006 Volt bei dieser Temperatur berechnet er (Bildungswärme des $CuSO_4.5H_2O$ 201000 Kalorien) die Bildungswärme des Hg_2SO_4 auf 175000 Kalorien. Mit diesem Wert und der Bildungswärme des $ZnSO_4.7H_2O$ (253000 Kalorien) berechnet er nach Gleichung A' die E. K. des Clarkelements bei 17° auf 1·427 Volt, während dieselbe nach Kahles Messungen bei 17° 1·4304 Volt beträgt.

Es wird sich später zeigen, dass diese Abweichung der Thatsache zuzuschreiben ist, dass Gleichung A' den wirklich stattfindenden Vorgang nicht zur Darstellung bringt.

4. Ich werde nun in erster Linie E_c für das Clarkelement berechnen unter Zugrundelegung der elektrischen Messungen von Kahle, Jaeger und Wachsmuth, Callendar und Barnes, und zwar für $T = 291°$, da die kalorischen Messungen, welche wir später benutzen werden, bei dieser Temperatur ausgeführt worden sind.

Die E. K. des Clarkelements kann nach Kahle dargestellt werden durch folgende Gleichung:

$$E_t = E_{15} - 0{\cdot}00119\ (t - 15) - 0{\cdot}000007\ (t - 15)^2 \cdots \qquad (2)$$

während Callendar und Barnes ihre Messungen in der folgenden Gleichung zum Ausdruck bringen:

$$E_t = E_{15} - 0{\cdot}001200\,(t - 15) - 0{\cdot}0000062\,(t - 15)^2 \ldots \qquad (3)$$

Aus (2) ergiebt sich:

$$\frac{dE}{dt} = -\,0{\cdot}00119 - 0{\cdot}000014\,(t - 15) \ldots \qquad (2^a)$$

aus (3): $$\frac{dE}{dt} = -\,0{\cdot}00120 - 0{\cdot}0000124\,(t - 15) \ldots \qquad (3^a)$$

Die E. K. des Clarks bei 15° ist nach Jaeger und Kahle:

1·4328 Volt.

Berechnen wir nun bei 18° den Temperaturkoëffizienten nach (2^a), resp. (3^a), so ergiebt sich:

nach (2^a): $$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{T=291} = -\,0{\cdot}001232 \text{ Volt},$$

nach (3^a): $$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{T=291} = -\,0{\cdot}001237 \text{ Volt}.$$

Die E. K. des Clarkelements bei $T = 291$ finden wir:

$$E_{291} = 1{\cdot}4291 \text{ Volt}.$$

Setzen wir diese Werte für E, resp. $\frac{dE}{dT}$ in Gleichung (1) auf Seite 63 ein, und bringen nach Jahns[1]) Messungen für 1 Volt-(Ampère-Sek.) 0·2362 Kalorien in Rechnung, so ist:

$$E_c = 2 \times 40745 = \mathbf{81490} \text{ Kalorien.}$$

5. Berechnet man E_c nach der Gleichung A auf Seite 63 so findet man:

$$E_c = \text{Bildungswärme } ZnSO_4 - \text{Bildungswärme } Hg_2SO_4.$$

Die Bildungswärme des $ZnSO_4$ hat Thomsen[2]) zu 230090 Kalorien bestimmt; diejenige des Hg_2SO_4 ist von Varet[3]) auf zwei verschiedenen Wegen zu 175000 Kalorien bestimmt worden.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich:

$$E_c = 230090 - 175000 = 55090 \text{ Kal.},$$

welcher Wert um nicht weniger als 26000 Kal. von dem auf elektrischem Wege berechneten verschieden ist.

Zieht man, wie es auch von Mac Intosh geschah, in Rechnung, dass sich $ZnSO_4.7\,H_2O$ bildet, so findet man, da nach Thomsen die Hydratationswärme des $ZnSO_4$ zu $ZnSO_4 - 7\,H_2O$ 22690 Kal. beträgt:

$$E_c = 252780 - 175000 = 77780 \text{ Kal.},$$

welche Zahl noch um etwa 4000 Kal. von der auf elektrischem Wege berechneten abweicht.

6. Nachdem nun gezeigt worden ist, dass die Gleichungen A und A' den Reaktionsmechanismus nicht darstellen, wollen wir untersuchen, welche Vorgänge thatsächlich im Elemente stattfinden.

Sind 2×96540 Coulomb durch das Element geflossen, so ist 1 Grammatom Zink in Lösung getreten, Dieses wird sich mit der äquivalenten Menge SO_4 aus Hg_2SO_4 zu $ZnSO_4$ verbinden.

Das gebildete $ZnSO_4$ entzieht nun sofort der gesättigten Lösung von $ZnSO_4.7\,H_2O$, welche sich im Element befindet, Wasser und hydratiert sich damit zu $ZnSO_4.7\,H_2O$.

Diese Wasserentziehung wird stattfinden nach der Gleichung:

$$ZnSO_4 + \frac{7}{A-7}(ZnSO_4.AH_2O) = \frac{A}{A-7}\,ZnSO_4.7\,H_2O \ldots \quad (4)$$

[1]) Wied. Ann. **25**, 49 (1885); diese Zeitschr. **26**, 386 (1898).

[2]) Thermochemische Untersuchungen III, 275 und II, 245.

[3]) Ann. Chim. Phys. (7) **8**, (1896). — Siehe auch Berthelot, Thermochimie 2, 360 (1897).

Hierin ist A die Anzahl Molekeln Wasser, welche sich bei der Temperatur t^0, bei welcher das Element arbeitet, neben einer Molekel $ZnSO_4$ in der gesättigten Lösung des $ZnSO_4.7\,H_2O$ befinden.

Das gebildete $ZnSO_4.7\,H_2O$ wird sich in der gesättigten Lösung des Elements zu Boden setzen.

Die Wärmetönung im Elemente ist nun gleich dem Unterschiede der Bildungswärmen des $ZnSO_4$ und Hg_2SO_4 vermehrt um die Wärmetönung, welche den in Gleichung (4) dargestellten Vorgang begleitet.

Diese letztere lässt sich im allgemeinen aus anderweitigen thermochemischen Daten berechnen.

Den Wert von A können wir den Löslichkeitsbestimmungen von Callendar und Barus[1]) und derjenigen Cohens[2]) entnehmen, welche vollständig übereinstimmende Ergebnisse geliefert haben. Diese Bestimmungen führen zu der Gleichung:

$$L = 41{\cdot}80 + 0{\cdot}522t + 0{\cdot}00496t^2,$$

wo L die Anzahl Gramme $ZnSO_4$ angiebt, welche sich bei t^0 in 100 g Wasser lösen.

Aus dieser Gleichung findet man bei 18° $A = 16{\cdot}81$. Bei dieser Temperatur nimmt also Gleichung (4) folgende Form an:

$$ZnSO_4 + 0{\cdot}713\ (ZnSO_4.16{\cdot}81\,H_2O) = 1{\cdot}713\ ZnSO_4.7\,H_2O.$$

Die Wärmetönung, welche bei dieser Reaktion stattfindet, können wir bestimmen, indem wir die Systeme links und rechts von dem Gleichheitszeichen in so viel Wasser lösen, bis an beiden Seiten die Endkonzentration $ZnSO_4.400\,H_2O$ erreicht ist.

Wir finden in dieser Weise:

Lösungswärme $ZnSO_4 - ZnSO_4.400\,H_2O = +\,18430$ Kal.
nach Thomsen, Thermochem. Unters. III, 275.

Die Verdünnungswärme $(ZnSO_4.16{\cdot}81\,H_2O) - ZnSO_4.400\,H_2O$ berechnen wir folgendermassen:

Die Verdünnungswärme $ZnSO_4.20\,H_2O - ZnSO_4.50\,H_2O = +\,318$ Kal.
nach Thomsen, loc. cit. 90.

Verdünnungswärme $ZnSO_4.16{\cdot}81\,H_2O - ZnSO_4.20\,H_2O = \frac{318}{20}(20 - 16{\cdot}81) = +\,33{\cdot}8$ Kal.

Da nun die Verdünnungswärme $ZnSO_4.20\,H_2O - ZnSO_4.200\,H_2O = +\,390$ Kal. nach Thomsen, loc. cit. 37.

und Verdünnungswärme $ZnSO_4.200\,H_2O - ZnSO_4.400\,H_2O = +\,10$ Kal.
nach Thomsen, loc. cit. 91,

---

[1]) Proc. Roy. Society **62**, 117 (1897).

[2]) Verslagen de koninklijke Akad. van Wetensch. te Amsterdam 1900, 365.

so ist die gesuchte Verdünnungswärme $ZnSO_4.16{\cdot}81\,H_2O - ZnSO_4.400\,H_2O = +433{\cdot}8$ Kal.

Weiter ist die Lösungswärme $ZnSO_4.7\,H_2O - ZnSO_4.400\,H_2O = -4260$ Kal.

Die Gleichung (4) ergiebt nun:

Thomsen, l. c. 275.

$$W = 18430 + 0{\cdot}713 \times 433{\cdot}8 + 1{\cdot}713 \times 4260 = +26037 \text{ Kal.}$$

Die gesamte Wärmetönung E_c ist nun:

$$E_c = (230090 + 26037) - 175000 = \mathbf{81127} \text{ Kal.}$$

welcher Wert mit dem auf elektrischem Wege gefundenen **81490** Kal. in sehr befriedigender Übereinstimmung steht.

Es versteht sich von selbst, dass wir dieses Resultat auch auf andere Weise darstellen können, und zwar durch Berechnung des Temperaturkoëffizienten des Clarkelements nach Gleichung (1) auf Seite 63 und Vergleich dieser Zahl mit dem direkt experimentell bestimmten.

Es ergiebt sich dann $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18^0} = -\frac{8006}{291 \times 22782} = \mathbf{-0{\cdot}001207}$ Volt.

während experimentell gefunden wurde $\mathbf{-0{\cdot}001235}$ Volt.

7. Bis dahin haben wir nur den Fall betrachtet, welcher sich auf die Elemente bezieht, wie sie wohl in der Praxis am meisten zur Verwendung kommen, d. h. wenn der Bodenkörper $ZnSO_4.7\,H_2O$ ist.

Befindet sich aber das Element oberhalb 39°, der Umwandlungstemperatur des Salzes mit sieben Molekeln Krystallwasser, oder ist es, nachdem es oberhalb dieser Temperatur erwärmt gewesen ist, nach völliger Umwandlung des Bodenkörpers, unterhalb 39° abgekühlt worden, so haben wir ein Element, wo $ZnSO_4.6\,H_2O$ als Bodenkörper zugegen ist[1]).

Gleichartige Betrachtungen, wie die, welche oben entwickelt wurden, führen dann zur Reaktionsgleichung:

$$ZnSO_4 + \frac{6}{a-6}\,ZnSO_4.a\,H_2O = \frac{a}{a-6}\,ZnSO_4.6\,H_2O. \qquad (D)$$

Auch für dieses Element können wir E_c aus Jaegers elektrischen Messungen berechnen und mit dem E_c-Wert vergleichen, welcher thermochemisch hergeleitet werden kann.

Wir wollen die Rechnung für 15° ausführen. Bei dieser Temperatur ist[2]) $a = 15{\cdot}67$. Gleichung (D) nimmt dann folgende Form an:

$$ZnSO_4 + 0{\cdot}620\,ZnSO_4.15{\cdot}67\,H_2O = 1{\cdot}620\,ZnSO_4.6\,H_2O. \qquad (D')$$

[1]) Vergl. Callendar und Barnes, Proc. Roy. Soc. **62**, 117 (1897); Jaeger, Wied. Ann. **63**, 354 (1897); Cohen, Diese Zeitschr. **25**, 300 (1898); Barnes, Journ. of physical Chemistry **4**, 1 (1900).

[2]) Siehe Cohen, Verslagen der kon. Akademie van Wetenschappen, 1900, 365.

Mit Thomsens Daten wie oben weiter rechnend findet man:

$$W = 18430 + 0{\cdot}620 \times 441 + 1{\cdot}620 \times 843 = +20069 \text{ Kal.}$$

Die gesamte Wärmetönung in der Kette stellt sich dann auf:

$$E_c = (23090 + 20069) - 175000 = \mathbf{75159} \text{ Kal.}$$

Nun gilt weiter nach Jaegers Messungen für die Kette, in welcher $ZnSO_4.6\,H_2O$ als Bodenkörper zugegen ist:

$$E_t = 1400 - 0{\cdot}00102\,(t-39) - 0{\cdot}000004\,(t-39)^2, \qquad (4)$$

also: $$E_{15^\circ} = 1{\cdot}4225 \text{ Volt.}$$

Aus (4) ergiebt sich:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{15^\circ} = -0{\cdot}00102 + 48 \times 0{\cdot}000004 = -0{\cdot}000828 \text{ Volt},$$

also wird: $E_c = 2\,(1{\cdot}4225 + 288 \times 0{\cdot}000828)\,23782 = \mathbf{75677}$ Kal. während die kalorischen Bestimmungen für $E_c = \mathbf{75179}$ Kal. ergeben, welche Zahl mit ersterer in völliger Übereinstimmung steht.

Zusammenfassung.

1. Die Auffassungen, welche bis dahin über den Reaktionsmechanismus der Normalelemente galten, sind unrichtig, da die vorhandenen Phasen der Systeme, welche sich in den Ketten an den Umwandlungen beteiligen, nicht in zutreffender Weise berücksichtigt worden sind.

2. Die Vorstellung der Wirkung des Clarknormalelements durch die Gleichung: $Zn + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + ZnSO_4$ ist durch folgende zu ersetzen:

$$Zn + \frac{7}{A-7}\,(ZnSO_4.AH_2O) + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + \frac{A}{A-7}\,ZnSO_4.7\,H_2O,$$

und:

$$Zn + \frac{6}{a-6}\,(ZnSO_4.aH_2O) + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + \frac{a}{a-6}\,ZnSO_4.6\,H_2O,$$

wo A (resp. a)die Anzahl der Molekeln Wasser bedeutet, welche bei der Temperatur, bei welcher sich das Element befindet, neben einer Molekel $ZnSO_4$ in der gesättigten Lösung des Elements befindet.

3. Es ist nachgewiesen worden, dass Berechnungen, welche unter Zugrundelegung der früheren Auffassung ausgeführt wurden, zu gänzlich falschen Resultaten führen.

4. Nach den hier gegebenen Gleichungen des Reaktionsmechanismus berechnet sich E_c aus der Gibbs-v. Helmholtzschen Gleichung für die beiden Ketten zu **81127** Kal., resp. **75159** Kal., während die elektrischen Messungen von Kahle, Jaeger, Wachsmuth, Callendar und Barnes **81490** Kal., resp. **75677** Kal. ergaben.

Amsterdam, Chem. Universitätslaboratorium, April 1900.

Die vermeintliche Identität des roten und gelben Quecksilberoxyds.

Von

Ernst Cohen.

(Mit 2 Figuren im Text.)

1. Vor einigen Jahren (1895) äusserte Ostwald in einem Referat[1]) über Varets thermochemische Messungen[2]) die Ansicht, dass es zweifelhaft wäre, ob rotes und gelbes Quecksilberoxyd isomere Körper seien. Er sagte damals: „Wahrscheinlich sind sie nur durch die Grösse der Teile, d. h. mechanisch verschieden".

Kurz nach diesem Referat hat Ostwald das Resultat einiger Messungen mitgeteilt, welche auf seine Anregung von Thor Mark ausgeführt waren[3]), um zu untersuchen, ob es sich hier um einen Fall der Identität oder Isomerie handelt.

Auf Grund dieser Messungen stellt Ostwald die Behauptung auf: „Die beiden Arten des Quecksilberoxyds sind nicht mehr verschieden als krystallisiertes und gepulvertes Kaliumbichromat (welche einen ähnlichen Farbenunterschied zeigen); sie sind nicht isomer, sondern identisch".

Dieser Schluss fusst auf folgenden Versuchen: eine galvanische Kette, welche nach folgendem Schema zusammengesetzt war:

Quecksilber	Rotes Oxyd in Kalilauge	Gelbes Oxyd in Kalilauge	Quecksilber.

zeigte nach Marks Messungen eine Potentialdifferenz, welche geringer als 0·001 Volt war, da, wie Ostwald betont, mit dem benutzten Elektrometer, welches 1—2 Millivolt messen liess, kein Ausschlag beobachtet werden konnte.

Ausser dieser elektrometrischen Löslichkeitsbestimmung wurden ferner Löslichkeitsbestimmungen der beiden Oxyde in Lösungen von Bromkalium, Jodkalium und Natriumthiosulfat ausgeführt. Die alkalisch

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 183 (1893).
[2]) Compt. rend. **120**, 622 (1895). Auch Ann. Chim. Phys. (7) **8**, 79 (1896).
[3]) Diese Zeitschr. **18**, 159 (1895).

gewordenen Lösungen wurden nach der Sättigung mit *HCl* titriert. Dabei verbrauchten jedesmal gleiche Volumina der:

Bromkaliumlösung nach der Sättigung		Jodkaliumlösung nach der Sättigung		Natriumthiosulfatlösung nach der Sättigung	
Rotes Oxyd	Gelbes Oxyd	Rotes Oxyd	Gelbes Oxyd	Rotes Oxyd	Gelbes Oxyd
6·16 ccm *HCl*	6·20 ccm *HCl*	49·82 ccm *HCl*	49·64 ccm *HCl*	51·84 ccm *HCl*	51·98 ccm *HCl*
				51·75 ccm *HCl*	51·80 ccm *HCl*
				51·81 ccm *HCl*	51·82 ccm *HCl*

„Durch diese Versuche ist übereinstimmend bewiesen, dass die freie Energie der beiden Formen des Oxyds gleich ist; da durch die Versuche von Varet das gleiche für die gesamte Energie bewiesen ist, so geht notwendig der oben gezogene Schluss hervor, dass beide Formen identisch sind."

2. Bei meinen Untersuchungen über den Unterschied der freien Energie der beiden isomeren Modifikationen des Zinns[1]), des grauen und weissen, über welche ich demnächst ausführlich zu berichten gedenke, hatte sich herausgestellt, dass der betreffende Unterschied in diesem Falle ein sehr geringer ist. Selbst, wenn man ziemlich weit (etwa 20°) von der Umwandlungstemperatur entfernt ist, so erreicht dieser Unterschied nur einen Wert von der Ordnung von einigen Millivolts. Wo nun in diesem Fall, wo die Isomerie eine so deutlich ausgeprägte ist, nur so kleine Energieunterschiede bestehen, liegt es auf der Hand zu vermuten dass das Mass, mit welchem Ostwald gemessen hat, wo es sich um das rote und gelbe Quecksilberoxyd handelt (1—2 Millivolt), ein viel zu grosses war, um mit aller Sicherheit auf das nicht Vorhandensein eines Unterschiedes in freier Energie zwischen den betreffenden Körpern schliessen zu dürfen.

Ich entschloss mich also dazu, den Unterschied der freien Energie zwischen rotem und gelbem Quecksilberoxyd zu bestimmen, wobei ich als Einheit ein Mass wählte, welches tausendmal kleiner war ($^1/_{1000}$ Millivolt) als das von Ostwald benutzte.

3. Im Jahre 1892 erschien eine Untersuchung von Glazebrook und Skinner[2]), in welcher eine Anzahl von Messungen beschrieben sind, welche implicite Wert haben für die Frage, welche uns hier beschäftigt.

Glazebrook und Skinner massen die E. K. des Gouy-Normalelements[3]), welches nach folgendem Schema zusammengesetzt ist:

[1]) Ernst Cohen, Eine neue Art Umwandlungselemente (sechste Art): Diese Zeitschr. **30**, 623 (1899).

[2]) Phil. trans. of the Royal Society **183**, 367 (1892).

[3]) Journal de physique **7**, 532 (1888).

$Hg - HgO -$ 10%ige Zinksulfatlösung $- Zn$.

Sie fanden, dass die E.K. des Gouyelements, in welchem das rote Oxyd am Boden liegt, 1·384 Volt (12°) ist, während für das Element mit gelbem Oxyd 1·391 Volt (12°) gefunden wurde.

Sollte dem so sein, so wäre daraus zu schliessen, dass der Unterschied in freier Energie zwischen den beiden Oxyden 7 Millivolt beträgt, während Ostwald diesen als geringer als 1 Millivolt angiebt[1]).

Auch von dieser Seite erschien mir eine ausführliche und genaue Untersuchung lohnend.

4. Auffallend war es schon von vornherein, dass weder Ostwald, noch Glazebrook und Skinner nähere Angaben über die benutzten Substanzen machen, während dieser Punkt doch angesichts der hohen Empfindlichkeit der elektrischen Messungen von grosser Wichtigkeit ist. Spuren fremder Substanzen können hier ja bekanntlich einen enormen Einfluss auf die zu messende E.K. ausüben. Hierzu kommt noch die Thatsache, dass die Darstellung eines absolut reinen Quecksilberoxyds als eine schwierigere präparative Arbeit anzusehen ist, wie sich aus dem Nachstehenden zeigen wird.

Vier Präparate (von verschiedenen Fabriken bezogen) von rotem Quecksilberoxyd (Hydrargyrum oxydatum rubrum paecipitatum pro analysi) und gelbem (Hydrargyrum oxydatum via humida paratum pro analysi) erwiesen sich wegen der vielen Verunreinigungen als unbrauchbar. In dem roten und gelben Oxyd, von Merck in Darmstadt bezogen, konnte ich auf analytischem Wege Spuren von Verunreinigungen nicht nachweisen; diese Präparate wurden dann auch zu den Versuchen benutzt.

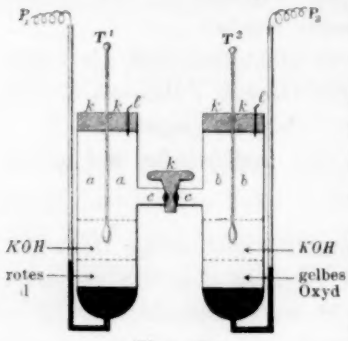
Das Wasser, welches zur Darstellung der Lösungen zur Verwendung kam, hatte ein Leitvermögen von 1×10^{-6} (25° C.). Dasselbe war in einem schwer verzinnten kupfernen Kessel unter Zusatz von einigen Tropfen Phosphorsäure destilliert worden, während später in bekannter Weise aus der mittleren Fraktion die Kohlensäure entfernt worden war. Die benutzte Kalilauge (siehe später) war mit diesem Wasser aus metallischem Kalium und Abschluss der Luftkohlensäure dargestellt worden.

Das Quecksilber war nach vorläufiger Reinigung zweimal in vacuo destilliert worden.

Sämtliche Glasgefässe, mit welchen die benutzten Materialien in Berührung kamen, waren in bekannter Weise angedämpft worden.

[1]) Die Temperatur, bei welcher Mark seine Messungen ausgeführt hat, wird von Ostwald nicht angegeben.

5. Es wurde nun ein Element von nebenstehender Form konstruiert. *a* und *b* sind Glasröhren von $7^1/_2$ cm Höhe und 2 cm Lumen. Am unteren Ende sind Kapillaren angeschmolzen, welche aufwärts gebogen sind und 2 cm oberhalb der Kautschukpfropfen *kk* enden. Der ganze Apparat kann in einem Thermostaten unter Wasser getaucht werden, ohne dass die beiden Platindrähte P_1 und P_2, welche vor jedem Versuche ausgeglüht wurden, mit demselben in Berührung kommen.



Figur 1.

Die Platindrähte führen zu dem Quecksilber, welches in *aa* und *bb* gegeben wird.

Auf das Quecksilber brachte ich eine etwa 1 cm hohe Schicht des roten Oxyds in *aa*, des gelben in *bb*.

Indem man der Schicht die genannte Höhe erteilt, wird dem Eintreten von Erschütterungen der Quecksilberoberfläche vorgebeugt. Bekanntlich können nach v. Helmholtz' Beobachtungen Erschütterungen zu dem Entstehen elektromotorischer Kräfte Anlass geben, welche hier, wo es sich um die Messung sehr geringer Potentialdifferenzen handelt, zu unerwünschten Störungen führen könnten.

Die Rohre *aa* und *bb*, sowie die Verbindung *cc* wurden mit Kalilauge (etwa 15 %ig) angefüllt, während der Hahn *k* verschlossen war. Hierdurch erreicht man, dass jedes Oxyd bei der Herstellung des Elements in seiner eigenen Abteilung bleibt.

Nach erfolgter Füllung wurden die Schenkel *aa* und *bb* sofort mit den Kautschukpfropfen verschlossen.

Beide Pfropfen werden von einem Anschützschen Thermometer (in $^1/_5{}^0$ geteilt) und einer Kapillare *l* durchsetzt. Letztere gestattet der Luft beim Aufsetzen der Pfropfen einen Ausweg. Die Kapillaren wurden sodann zugeschmolzen.

Eine Kontrolle der Temperatur der Lösungen in *aa* und *bb* erschien mir notwendig, da kleine Temperaturdifferenzen einen Thermostrom hervorrufen könnten, welcher leicht störend wirken könnte.

6. Die Einrichtung und der Gang der Messungen sollen hier etwas eingehender besprochen werden, da der Wert der erhaltenen Resultate damit in engstem Zusammenhang steht.

Während der ganzen Zeit der Untersuchung befanden sich das Quecksilberoxydelement sowie die Normalelemente im Dunkeln.

Es ist ja der Einfluss, welchen das Licht auf gelbes oder rotes Quecksilberoxyd ausübt, nicht eingehend genug studiert, um beurteilen zu können, ob dieses Agens eventuell einen Einfluss auf die zu messende E. K. ausüben könnte.

Nachdem das Element in der angegebenen Weise zusammengesetzt worden war, wurde es in einen Thermostaten eingehängt, dessen Temperatur mittels eines Toluolregulators auf 25·0° gehalten wurde. Durch Benutzung dieses Regulators, sowie eines Rührapparats (kleine Dampfschiffschraube, welche von einem Heinricischen Heissluftmotor Tag und Nacht hindurch in Bewegung gehalten wurde) war es möglich, während der ganzen Beobachtungszeit (etwa 2 Monate) die Temperatur auf 25·0° zu halten; die grössten Schwankungen, mit einem in $^1/_{50}$ Grad geteilten Thermometer kontrolliert, gingen nicht über 0·004° hinaus. Diese Temperaturänderungen, welche innerhalb einer Viertelstunde stattfanden, konnten in dem Element selbst nicht eintreten. Ausserdem aber erreicht man durch das energische Rühren, dass die beiden Schenkel des Elements den nämlichen Schwankungen unterworfen sind.

In denselben Thermostaten wurden die Normalelemente eingehängt, welche zu den Messungen nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode zur Verwendung kamen.

Diese Normalien waren:

1. Ein Westonelement, zusammengesetzt im April 1899
2. Ein Clarkelement *A* „ im Januar 1899
3. Ein Clarkelement *B* „ im Januar 1899.

Als Arbeitselement benutzte ich einen kleinen Akkumulator[1]). Da sämtliche Messungen auf die E. K. des Weston reduziert wurden, war es wichtig, dieses Element öfters zu kontrollieren. Dieses geschah mit Hilfe der beiden Clarkelemente. Nachstehende Tabelle zeigt, dass die E. K. des Weston während der ganzen Beobachtungszeit (und auch vorher) sehr konstant war.

Nehmen wir für die E. K. der Clarkelemente nach den vollkommen übereinstimmenden Messungen von Kahle[2]), Callendar und

[1]) Diese Akkumulatoren von sehr geringen Dimensionen (55 × 42 × 150 mm) mit einer Kapazität von 5·5 A. S. (Gewicht gefüllt 880 g) werden von der Berliner Akkumulatorenfabrik, Andreasstrasse 32, Berlin O, zum Preise von 3 M. geliefert. Dieselben sind zu dergleichen Messungen sehr zu empfehlen. Mein Freund Herr Dr. Bredig in Leipzig, machte mich auf diese Akkumulatoren aufmerksam. Siehe Ostwald, Das physikalisch-chemische Institut der Universität Leipzig und die Feier seiner Eröffnung (Leipzig, Engelmann 1898, Seite 22).

[2]) Thätigkeitsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt: Zeitschrift

Datum	Verhältnis $\frac{\text{E. K. Clark A } 25^0}{\text{E. K. Weston } 25^0}$	Verhältnis $\frac{\text{E. K. Clark B } 25^0}{\text{E. K. Weston } 25^0}$
17. Juli 1899	1·3946	1·3945
10. Oktober	1·3946	1·3945
20. Oktober	1·3946	1·3945
27. Oktober	1·3946	1·3945
10. November	1·3946	1·3945
20. November	1·3946	1·3945
27. Januar 1900	1·3942	1·3940

Barnes[1]) bei 25·0° den Wert 1·4202 Volt an, so liefern meine Bestimmungen für die E. K. des Weston bei 25·0° den Wert 1·0184 Volt (am 27. Januar 1·0186 Volt), während sich aus der von Jaeger und Wachsmuth[2]) gefundenen Gleichung berechnet: E. K. Weston 25·0° = 1·0184 Volt. Als Nullinstrument kam ein sehr empfindliches Thomsonsches Spiegelgalvanometer mit Skala zur Verwendung. Die benutzten Thermometer waren mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrollierten Thermometer verglichen worden. Die Thermometer, welche die Temperatur des Thermostaten angaben, waren in $^1/_{10}{}^0$ geteilt.

7. Es wurde nun in erster Linie eine Messungsreihe mit dem roten und gelben Oxyd, von Merck herstammend, ausgeführt.

Zuerst wurde die Potentialdifferenz rotes *HgO* — rotes *HgO* gemessen; dieses geschah durch Benutzung einer Kette, welche nach dem Schema: *Hg* — rotes *HgO* — Kalilauge — rotes *HgO* — *Hg* zusammengesetzt war. Der Unterschied stellte sich auf weniger als 0·000001 Volt[3]). In der nämlichen Weise wurde für die Potentialdifferenz gelbes *HgO* — gelbes *HgO* weniger als 0·000001 Volt gefunden.

8. Sodann erfolgte die Bestimmung des Unterschiedes der freien Energie zwischen dem roten und gelben Oxyd. Hierbei wurde eine interessante Erscheinung beobachtet, deren Eintreten vorhergesagt werden konnte.

Bekanntlich ist das Verhalten der beiden Oxyde verschiedenen Reagenzien gegenüber ein verschiedenes, d. h. die Geschwindigkeit, mit

für Instrumentenkunde **17**, 144 (1897); Wied. Ann. **64**, 94 (1898); Zeitschrift für Instrumentenkunde 1898, 161.

[1]) Proc. of the Royal Society **62**, 132 (1897).

[2]) Wied. Ann. **59**, 575 (1896) und Zeitschr. f. Instrumentenk. 1898, 161.

[3]) Die Grenze der Messungen.

welcher sie reagieren, ist eine verschiedene. So löst sich z. B. das gelbe Oxyd in Säure mit grösserer Geschwindigkeit als das rote.

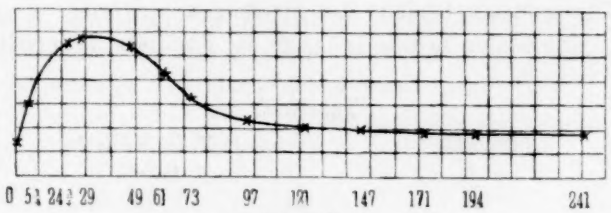
Wenn nun, wie zu erwarten, das Gleichgewicht der beiden Oxyde in der Kalilösung im Element mit verschiedenen Geschwindigkeiten erreicht wurde, so liess sich voraussagen, dass die E. K. unserer Quecksilberoxydelemente, als Zeitfunktion betrachtet, zunehmen würde bis zu einem Maximum, um darauf bis zum Erreichen eines konstanten Wertes, welcher dem Erreichen des Gleichgewichts entspräche, abzufallen.

Dass das Eintreten des Gleichgewichts einen langen Zeitraum in Anspruch nehmen würde, liess sich erwarten, da im Element nicht gerührt wurde, und die Sättigung der Flüssigkeit somit nur durch Diffusion erfolgen konnte.

Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde nun bei allen Versuchen numerisch bewiesen.

In nachstehender Tabelle gebe ich unter t die Zeit (in Stunden), welche seit der Herstellung der Elemente verlaufen ist, unter E die elektromotorische Kraft der Elemente in Millivolts (bei 25·0°).

Bringen wir den Verlauf der E. K. als Zeitfunktion in Zeichnung, so entsteht nebenstehende Figur (Fig. 2). Nach 24 Stunden wird ein Maximum erreicht; das Gleichgewicht trat erst nach 171 Stunden ein und wurde dann noch während 70 Stunden kontrolliert.



Figur 2.

Tabelle 2.

t	E	t	E
0	0·585	61	1·037
¾	0·759	73	0·876
1½	0·843	97	0·756
5¼	1·066	121	0·721
		147	0·703
24	1·237	171	0·686
29¾	1·237	194	0·685
49	1·169	241	0·685

Datum	Verhältnis $\frac{\text{E. K. Clark A } 25^0}{\text{E. K. Weston } 25^0}$	Verhältnis $\frac{\text{E. K. Clark B } 25^0}{\text{E. K. Weston } 25^0}$
17. Juli 1899	1·3946	1·3945
10. Oktober	1·3946	1·3945
20. Oktober	1·3946	1·3945
27. Oktober	1·3946	1·3945
10. November	1·3946	1·3945
20. November	1·3946	1·3945
27. Januar 1900	1·3942	1·3940

Barnes[1]) bei 25·0° den Wert 1·4202 Volt an, so liefern meine Bestimmungen für die E. K. des Weston bei 25·0° den Wert 1·0184 Volt (am 27. Januar 1·0186 Volt), während sich aus der von Jaeger und Wachsmuth[2]) gefundenen Gleichung berechnet: E. K. Weston 25·0° = 1·0184 Volt. Als Nullinstrument kam ein sehr empfindliches Thomsonsches Spiegelgalvanometer mit Skala zur Verwendung. Die benutzten Thermometer waren mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrollierten Thermometer verglichen worden. Die Thermometer, welche die Temperatur des Thermostaten angaben, waren in $^1/_{10}{}^0$ geteilt.

7. Es wurde nun in erster Linie eine Messungsreihe mit dem roten und gelben Oxyd, von Merck herstammend, ausgeführt.

Zuerst wurde die Potentialdifferenz rotes HgO — rotes HgO gemessen; dieses geschah durch Benutzung einer Kette, welche nach dem Schema: Hg — rotes HgO — Kalilauge — rotes HgO — Hg zusammengesetzt war. Der Unterschied stellte sich auf weniger als 0·000001 Volt[3]). In der nämlichen Weise wurde für die Potentialdifferenz gelbes HgO — gelbes HgO weniger als 0·000001 Volt gefunden.

8. Sodann erfolgte die Bestimmung des Unterschiedes der freien Energie zwischen dem roten und gelben Oxyd. Hierbei wurde eine interessante Erscheinung beobachtet, deren Eintreten vorhergesagt werden konnte.

Bekanntlich ist das Verhalten der beiden Oxyde verschiedenen Reagenzien gegenüber ein verschiedenes, d. h. die Geschwindigkeit, mit

für Instrumentenkunde **17**, 144 (1897); Wied. Ann. **64**, 94 (1898); Zeitschrift für Instrumentenkunde 1898, 161.

[1]) Proc. of the Royal Society **62**, 132 (1897).

[2]) Wied. Ann. **59**, 575 (1896) und Zeitschr. f. Instrumentenk. 1898, 161.

[3]) Die Grenze der Messungen.

welcher sie reagieren, ist eine verschiedene. So löst sich z. B. das gelbe Oxyd in Säure mit grösserer Geschwindigkeit als das rote.

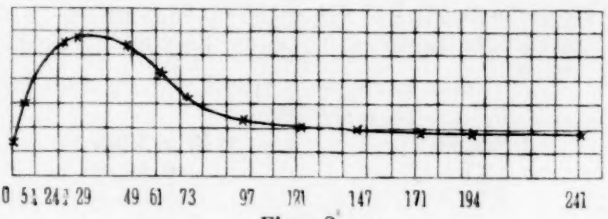
Wenn nun, wie zu erwarten, das Gleichgewicht der beiden Oxyde in der Kalilösung im Element mit verschiedenen Geschwindigkeiten erreicht wurde, so liess sich voraussagen, dass die E. K. unserer Quecksilberoxydelemente, als Zeitfunktion betrachtet, zunehmen würde bis zu einem Maximum, um darauf bis zum Erreichen eines konstanten Wertes, welcher dem Erreichen des Gleichgewichts entspräche, abzufallen.

Dass das Eintreten des Gleichgewichts einen langen Zeitraum in Anspruch nehmen würde, liess sich erwarten, da im Element nicht gerührt wurde, und die Sättigung der Flüssigkeit somit nur durch Diffusion erfolgen konnte.

Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde nun bei allen Versuchen numerisch bewiesen.

In nachstehender Tabelle gebe ich unter t die Zeit (in Stunden), welche seit der Herstellung der Elemente verlaufen ist, unter E die elektromotorische Kraft der Elemente in Millivolts (bei 25·0°).

Bringen wir den Verlauf der E. K. als Zeitfunktion in Zeichnung, so entsteht nebenstehende Figur (Fig. 2). Nach 24 Stunden wird ein Maximum erreicht; das Gleichgewicht trat erst nach 171 Stunden ein und wurde dann noch während 70 Stunden kontrolliert.



Figur 2.

Tabelle 2.

t	E	t	E
0	0·585	61	1·037
¾	0·759	73	0·876
1½	0·843	97	0·756
5¼	1·066	121	0·721
		147	0·703
24	1·237	171	0·686
29¾	1·237	194	0·685
49	1·169	241	0·685

Dieser Versuch zeigt somit, dass die Potentialdifferenz zwischen rotem und gelbem Quecksilberoxyd bei 25·0° 0·685 Millivolt beträgt.

9. Obwohl nun, wie bereits oben erörtert wurde, in den beiden benutzten Präparaten von gelbem und rotem Oxyd auf analytischem Wege irgend welche Spur einer Verunreinigung nicht aufgefunden werden konnte, so erschien es mir mit Hinsicht auf die ausserordentlich grosse Empfindlichkeit der elektrischen Messungen sehr erwünscht, das Ergebnis des vorigen Versuches nochmals zu kontrollieren.

Das rote und gelbe Oxyd von **Merck** wurde während einiger Tage in zugeschmolzenen ausgedämpften Glasröhren bei 25° mit Wasser (Leitfähigkeit 1×10^{-6} bei 25°) geschüttelt, zwecks Entziehung aller möglicherweise noch vorhandenen, in Wasser löslichen Verunreinigungen.

Sodann wurden die Präparate nach Filtration während einer Woche im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Einige Gramme von jedem Präparat brachte ich nun in ein ausgedämpftes, flaschenförmiges Glasrohr und setzte einige ccm der Kalilösung zu. Die Glasrohre waren zu dünnen langen Röhren ausgezogen, welche es ermöglichten, das Ganze vor der Lampe zuzuschmelzen, ohne die Flüssigkeit im Inneren zu erwärmen. Nachdem die Rohre nun in einen Thermostaten eingesetzt waren, wurden sie während 14 Tagen und Nächten bei 25° geschüttelt zwecks Sättigung der Kalilösung mit *HgO*. Nach Verlauf dieser Zeit wurde ein neues Element in einander gesetzt und im Thermostaten bei 25° der Messung unterworfen.

In nachstehender Tabelle gebe ich die Resultate in derselben Weise wie in Tabelle 2.

Tabelle 3.

t (Stunden)	E. K. in Millivolts
0	0·686
24	0·685
70	0·685
96	0·685
120	0·685
168	0·685

Wir finden hier also dieselbe Potentialdifferenz wie beim ersten Versuch, was darauf hinweist, dass die Präparate auch vor dem Schütteln mit Wasser vollkommen rein gewesen sind, und dass das Gleichgewicht auch im ersten Versuch (durch Diffusion) erreicht war.

10. Es hat sich somit herausgestellt, dass zwischen rotem und gelbem Quecksilberoxyd bei 25° ein deutlicher Unterschied in freier Energie

besteht, und zwar von 0·685 Millivolt. Dieser Unterschied ist wenigstens 700mal so gross als derjenige, welchen ich zwischen rotem und rotem, resp. gelbem und gelbem Oxyd mit den benutzten Apparaten nachzuweisen im stande war.

Wenn Ostwald in seiner Abhandlung mitteilt, dass das benutzte Kapillarelektrometer, welches Potentialunterschiede von 1—2 Millivolt angeben konnte, keinen Ausschlag zeigte, so stimmt dieses vollkommen mit dem von mir erhaltenen Resultat überein, wo gefunden wurde, dass der betreffende Potentialunterschied nur 0·685 Millivolt beträgt. (Ostwald giebt nicht an, bei welcher Temperatur Marks Messungen ausgeführt wurden.)

11. Es wurde nun ferner noch der Temperaturkoëffizient des Quecksilberoxydelements bestimmt.

Wir können die E. K. dieses Elements bei T^0 vorstellen durch die bekannte Gleichung:

$$\pi = \frac{E_c}{n\varepsilon_0} + T\,\frac{d\pi}{d\pi}.$$

Sind π und T, sowie $\frac{dH}{dT}$ bekannt, so können wir E_c berechnen.

Zur Bestimmnng von $\frac{d\pi}{dT}$ wurde das beschriebene Element in einem Thermostaten auf 35·0° gebracht, während die Normalelemente im Thermostaten bei 25° blieben.

Die E. K. wurde nun in der früher beschriebenen Weise gemessen und auch, nachdem dieselbe konstant geworden war, während einiger Zeit messend verfolgt. In dieser Weise ergab sich:

E. K. des Quecksilberoxydelements I bei 35°

Stunden nach dem Einsetzen in den Thermostaten	E. K. in Millivolt
$50^1/_2$	0·774
69	0·774

Zur Kontrolle wurde der Versuch wiederholt. Ein neues Element wurde ineinander gesetzt. Hierzu benutzte ich wiederum die Präparate, deren Reinigung oben beschrieben wurde.

E. K. des Quecksilberoxydelements II bei 35°

Stunden nach dem Zusammensetzen	E. K. in Millivolt
220	0·772
244	0·772

12. Zum Schluss wurde das benutzte Westonelement wieder mit den beiden Clarkelementen A und B in der auf Seite 6 beschriebenen Weise verglichen.

$$\frac{\text{E. K. Clark } A_{25^0}}{\text{E. K. Weston}_{25^0}} = 1{\cdot}3942 \qquad \frac{\text{E. K. Clark } B_{25^0}}{\text{E. K. Weston}_{25^0}} = 1{\cdot}3940$$

während früher für die betreffenden Verhältnisse die Werte 1·3946, resp. 1·3945 gefunden wurden. Es stellt sich somit der Temperaturkoëffizient bei 30° auf:

$$\frac{0{\cdot}773 - 0{\cdot}685}{10} = 0{\cdot}0088 \text{ Millivolt.}$$

13. Setzen wir jetzt in die Gleichung auf Seite 9 die gefundenen Werte ein:

$$\pi = 0{\cdot}685; \quad \frac{d\pi}{dT} = 0{\cdot}0088; \quad T = 298$$

und drücken alles in kalorischem Masse aus, so ergiebt sich:

$$E_c = -88{\cdot}2 \text{ Kalorien.}$$

14. Nun hat Varet die Reaktionswärme des roten Quecksilberoxyds mit *HCN* auf 31550 Kalorien bestimmt, während Berthelot für das gelbe Oxyd 31600 Kalorien gefunden hat. Varet sagt in der betreffenden Abhandlung: „On voit que la transformation de l'oxyde jaune de mercure en oxyde rouge ne donne lieu à aucun effet thermique appréciable."

Auf den geringen Unterschied von — 50 Kalorien (31560—31600) wird man denn auch keinen Wert legen wollen, wo diese Zahl entsteht als Unterschied von zwei sehr grossen Zahlen, und wenn dabei die Genauigkeit kalorimetrischer Bestimmungen ins Auge gefasst wird. Jedenfalls will ich darauf hinweisen, dass der elektrisch bestimmte Wert von — 82 Kalorien und der kalorimetrisch von Varet festgesetzte (— 50 Kalorien) von der nämlichen Grössenordnung sind, während meine elektrischen Messungen doch bestimmt ergaben, dass zwischen den beiden Oxyden ein Unterschied in chemischer Energie bestehen muss.

Ausserdem aber ist es als inkonsequent zu betrachten, wenn Varet[1]) bei der Erörterung der Umwandlungswärme des gelben Oxyds in das rote (— 50 Kalorien) sagt, dass „aucun effet thermique appréciable" stattfindet, während er in derselben Abhandlung einige Seiten weiter bei Besprechung der verschiedenen Modifikationen des *HgS* dem kalorisch gefundenen Wert von — 60 Kalorien (entstanden als Unterschied von 240 und 300 Kalorien) eine reelle Bedeutung zuerkennt.

---

[1]) Ann. de Chim. et Phys. (7) 8, 102 (1896).

Ergebnisse der Untersuchung.

1. Es besteht zwischen rotem und gelbem Quecksilberoxyd ein Unterschied in freier Energie (0·685 Millivolt bei 25°).

Diese Körper sind also im Gegensatz zu Ostwalds Anschauung nicht identisch, sondern isomer.

2. Die Untersuchungen von Glazebrook und Skinner, nach welchen zwischen den Gouyschen Normalelementen mit gelbem, resp. rotem Quecksilberoxyd als Depolarisator eine Potentialdifferenz von 7 Millivolt bei 12° besteht, sind nicht richtig. Dieser Unterschied ist bei 12° kleiner als 0·6 Millivolt.

Amsterdam, Chemisches Universitätslaboratorium, Februar 1899.

Über die Phosphorescenz des Phosphorpentoxyds.

Von

Hermann Ebert und **Berthold Hoffmann.**

Bei Versuchen über Gasentladungen, zu denen wir Phosphorsäureanhydrid als Trockenmittel verwendeten, war es uns aufgefallen, dass dieser Körper lebhaft mit grünlichem Lichte phosphoresciert und, einmal durch auffallendes Licht erregt, sehr lange nachleuchtet. In der später anzuführenden Litteratur fanden wir nur die Angabe, dass gewöhnliches Phosphorpentoxyd niedrige Oxyde enthält, welche sich mit dem Luftsauerstoff bei vermindertem Druck unter schwacher Lichterscheinung oxydieren (Thorpe und Tutton), während über Phosphorescenz des Phosphorpentoxydes selbst nirgends etwas zu finden war. Da wir diesen Umstand der Oxydation leicht dadurch ausschliessen konnten, dass wir den Körper im Vakuum belichteten, worauf wir später noch zurückkommen werden, und auch dann noch eine lebhafte Phosphorescenz wahrnahmen, haben wir diese Erscheinung weiter verfolgt.

1. Setzt man eine Probe gewöhnlichen Phosphorpentoxydes einige Zeitlang dem Lichte einer elektrischen Bogenlampe oder dem Sonnenlichte aus, so bemerkt das gut ausgeruhte Auge im Dunkeln ein intensives grünes Phosphorescenzlicht an den vom Lichte vorher getroffenen Stellen, welches allmählich abklingt, aber als mattes, mehr weissliches Leuchten noch sehr lange andauert, ehe es schliesslich verlischt. Öffnet man eine das Präparat enthaltende Flasche im Dunkeln, so nimmt man zwar ebenfalls einen schwachen weisslichen Lichtschimmer wahr, der im ersten Augenblick die ganze Flasche erfüllt. Derselbe verblasst aber äusserst rasch, und das Präparat wird unsichtbar; von dem charakteristischen grünen Lichte ist in diesem Falle nichts zu bemerken, es tritt nur nach vorheriger Belichtung auf. Wir haben es demnach mit einer echten Phosphorescenz (Photoluminescenz nach der Terminologie des Herrn E. Wiedemann) zu thun. Jener Lichtschimmer beim Öffnen der Flasche, der bekanntlich auch auftritt, wenn man P_2O_5 durch Verbrennen von gelbem Phosphor herstellt, rührt dagegen von einer langsamen Verbrennung in dem Sauerstoff der hinzutretenden Luft her, da Spuren niedriger Oxydationsstufen des Phosphors dem käuflichen Phos-

phorpentoxyd immer beigemengt sind (Shenstone und Beck: Journ. chem. Soc. **63**, 475 (1893); T. E. Thorpe und A. E. Tutton: Chem. News **61**, I 213 (1890). Schon diese Voruntersuchungen machten es wahrscheinlich, dass hier eine Erscheinung der Phosphorescenz im rein physikalisch-optischen Sinne vorlag, und dies zu beweisen und dann die Erscheinung weiter zu verfolgen, war zunächst unsere Aufgabe. Ein Umstand der für alle weiteren Untersuchungen wichtig ist, sei hier noch vorausgeschickt.

2. Untersucht man den Körper in dem Spektrum, welches von einem Lichtbogen mittels Quarzlinse und Quarzprismen entworfen ist, so findet man, dass die ultravioletten Strahlen, wie zu erwarten war, in hervorragender Weise zur Erregung des P_2O_5 befähigt sind, dass aber auch sichtbare Strahlen bis ins Blau hinein, etwa bis zur Wellenlänge $\lambda = 480\ \mu\mu$ die beobachtete Phosphorescenz erregen. Dies war für die genauere Untersuchung insofern von Bedeutung, als man die Präparate in Glasröhren einschmelzen kann, welche freilich für die ultraviolette Strahlung undurchlässig sind. Denn die hindurchgehenden sichtbaren Strahlen erregen die Phosphorescenz in genügendem Masse. Dadurch konnten äussere Störungen, Hinzutreten von Luft, Feuchtigkeit und Staub, in sicherster Weise ausgeschlossen werden.

Über die Ursachen dieser wirklichen, erst durch Bestrahlung geweckten Phosphorescenz des Phosphorsäureanhydrids konnte man von vornherein verschiedene Ansichten hegen. Man wird sich zunächst schwer dazu entschliessen, der höchsten Oxydationsstufe des Phosphors selbst das beobachtete Leuchtvermögen zuzuschreiben, und eher geneigt sein, dasselbe auf einen chemischen Vorgang zurückzuführen. Bei dem Versuch im Vakuum war allerdings eine Oxydation von aussen her nicht mehr möglich, aber das im technischen Phosphorpentoxyd (siehe oben Shenstone und Beck) stets enthaltene Phosphortrioxyd vermag sich nach Thorpe und Tutton (siehe oben) unter dem Einfluss des Lichtes auch nach folgender Gleichung zu zersetzen:

$$5P_4O_6 = 6P_2O_5 + 8P,$$

eine Umsetzung, welche ja von einem Leuchten begleitet sein könnte. Ferner reagieren bekanntlich die Oxyde des Phosphors lebhaft mit Wasser, und das Eindringen von Feuchtigkeit mit der Luft selbst beim Einschmelzen der Präparate in Glasröhrchen war zunächst nicht völlig ausgeschlossen worden. Schliesslich könnten auch weitere chemische Vorgänge mitgespielt haben, welche von Veränderungen anderer gleich zu nennender Verunreinigungen des Phosphorpentoxyds hätten herrühren können. Neuerdings ist man geneigt, die Phosphorescenzerscheinungen vorwiegend

sogenannten „festen Lösungen“ zuzuschreiben, und der zur Herstellung des Phosphorpentoxyds verbrannte Phosphor enthält meist als Verunreinigungen Arsen, Antimon u. s. w., so dass deren Oxyde in dem untersuchten Präparate als verdünnte „feste Lösungen“ erscheinen würden. Abgesehen von diesen Möglichkeiten, könnte man die beobachtete Erscheinung zwar als eine echte Phosphorescenz im rein physikalischen Sinne gelten lassen, sie aber ohne irgend welchen mitspielenden chemischen Prozess als Eigenschaft einer der genannten Verunreinigungen und nicht dem Pentoxyde selbst zuschreiben.

3. Um der Auffassung einer „festen Lösung“ gegenüber Stellung nehmen zu können, haben wir uns Phosphorpentoxyd hergestellt aus Phosphor, dessen Reinheit von uns besonders nachgeprüft worden war. Derselbe stammte von der „Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt“ in Frankfurt a./M. und wurde uns von Herrn E. Merck in Darmstadt geliefert. Es war sogenannter „Canadischer Phosphor“, der wahrscheinlich auf elektrischem Wege gewonnen wird. Herr Professor H. Bergé von der Universität Brüssel hat denselben einer Analyse unterworfen und keine fremden Bestandteile darin nachweisen können. Auch unsere Untersuchungen bestätigen die völlige Reinheit dieses Phosphors. In Schwefelkohlenstoff löst er sich fast gänzlich klar, und es hinterbleiben nur Spuren von Phosphoroxyden, welche sich leicht bei der Berührung mit der Luft bilden, aber für die vorliegende Frage natürlich nicht in Betracht kommen. Schwefelwasserstoff erzeugt in der Lösung dieses Phosphors in Salpetersäure selbst bei sehr langem Einleiten in der Wärme und vorhergegangener genügender Abstumpfung der freien Säure keine Fällung. In einer anderen Probe der Lösung in Salpetersäure war keine Schwefelsäure nachweisbar. Diese Prüfungen schliessen das Vorhandensein von Arsen, Antimon, Kupfer etc. und Schwefel aus, und wir können demnach sagen: Soweit die angewendeten chemischen Prüfungsmittel reichen, war unser Ausgangsmaterial von Beimengungen frei und unser hieraus später hergestelltes Präparat nicht als feste Lösung der nunmehr ausgeschlossenen Verunreinigungen des Phosphors selbst aufzufassen. Ausserdem kommen die Einwände, dass fremde, von chemischen Vorgängen unabhängige selbst phosphorescierende Bestandteile vorgelegen hätten, in Wegfall. Es soll freilich nicht geleugnet werden, dass möglicherweise das optische Prüfungsmittel der Phosphorescenzfähigkeit weiter reicht, als die zur Prüfung herangezogenen chemischen Reaktionen, dass also unsere Präparate zwar nicht im chemischen Sinne, wohl aber im optischen noch als „feste Lösungen“ aufgefasst werden könnten.

4. Um nun die Möglichkeit des Vorhandenseins niederer Oxydationstufen auszuschliessen, verwendeten wir besondere Sorgfalt darauf, ein hiervon völlig freies Phosphorsäureanhydrid darzustellen. Wir haben uns zunächst durch Verbrennen unseres reinen Phosphors im Luftstrome in einem grossen doppelt tubulierten Glasballon mit Vorlage bei vollkommenem Feuchtigkeitsausschluss in der gewöhnlichen Weise ein den genannten Forderungen vorerst nur in angenäherter Weise entsprechendes P_2O_5 hergestellt. Dieses Präparat wurde dann nach dem Vorgange der Herrn Shenstone und Beck (Chem. Soc. **63**, 475 (1893) im getrockneten Sauerstoffstrome über glühendem Platinschwamme noch einmal sublimiert. Die Anordnung war folgende: Ein weites Verbrennungsrohr wurde etwa zur Hälfte mit Platinschwamm gefüllt, und auf der anderen Seite, von wo aus der reine trockene Sauerstoff zugeführt werden sollte, wurde ein Porzellanrohr eingeschoben. An dem anderen Ende, also hinter dem Platinschwamm wurde über das Verbrennungsrohr ein zweites weiteres, zu einer engeren Röhre ausgezogenes Rohr geschoben und der Zwischenraum mit Glaswolle gedichtet. Die Röhren und der Platinschwamm wurden im Sauerstoffstrom sehr lange und heftig geglüht, um alle letzten Spuren von anhaftenden Verunreinigungen des Apparates selbst zu entfernen. Dann liessen wir den Teil, in welchem sich das Porzellanrohr befand, sich abkühlen, während der Platinschwamm immer in heller Rotglut gehalten wurde. Nach dem Erkalten nahmen wir das Porzellanrohr heraus, füllten es mit unserem Phosphorpentoxyd und schoben es, nachdem ein Kanal geklopft war, wieder in das Verbrennungsrohr, welches dann mit einem durchbohrten Stopfen zur Sauerstoffzufuhr verschlossen wurde. Hierauf sublimierten wir das Pentoxyd im Sauerstoffstrom über dem glühenden Platinschwamm in der Weise, dass wir das Porzellanrohr, an dem dem Platinschwamm zugekehrten Ende anfangend, nach der Seite der Sauerstoffzuleitung hin langsam anheizten. Zum Auffangen des Sublimats wurden über das ausgezogene Ende des Ansatzstückes im Vakuumexsikkator getrocknete Wägeröhrchen geschoben, in welche der kräftige Sauerstoffstrom eintrat und das sublimierte weisse Anhydrid als feinen Schnee mit sich führte. War so ein Röhrchen gefüllt, so wurde es sofort mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen, andere wurden zugeschmolzen. So erhielten wir Füllungen, bei denen Feuchtigkeit, und deshalb auch Phosphorsäuren, ausgeschlossen waren, was sich auch dadurch zeigte, dass das Präparat beim Schütteln zerstäubte und an den Wänden des Röhrchens nicht hängen blieb.

5. Es war bei der beschriebenen Darstellungsweise nicht zu umgehen, dass sich beim Beschicken des Porzellanrohres, so schnell dies auch geschah, durch Hinzutreten der unvermeidlichen Feuchtigkeit der Zimmerluft möglicherweise doch noch Spuren von Metaphosphorsäure bilden konnten. Dieselbe ist bei Rotglut ebenfalls unzersetzt flüchtig, und konnte somit in unserem Sublimat enthalten sein. Deshalb galt es, sich davon zu überzeugen, ob Spuren von Metaphosphorsäure, welche selbst nicht phosphoresciert, die Phosphorescenz des reinen Pentoxyds irgendwie beeinflussen können. Zu diesem Zweck stellten wir eine Probe des Anhydrids auch noch auf folgende Weise dar: Ein sehr weites Glasrohr, welches kleine Stückchen unseres sorgfältigst getrockneten kanadischen Phosphors in einem Porzellanschiffchen aufnehmen sollte, war an dem einem Ende zu einer grösseren Kugel aufgeblasen worden. An dieselbe, aber höher als das centralmündende erstgenannte Rohr, war ein engeres Rohr angeblasen, welches in dem der Kugel zugekehrten Teile mit Platinschwamm gefüllt war. Auf der anderen Seite hatte man es in Abständen von je 10 cm so weit einfallen lassen, dass es an diesen Stellen bequem abgeschmolzen werden konnte. Nachdem der Apparat durch langes Glühen im getrockneten Sauerstoffstrom gereinigt und getrocknet war, wurde nach völligem Erkalten das Porzellanschiffchen mit den Phosphorstückchen eingeführt und die Röhre mit einem durchbohrten Stopfen, durch welchen der Sauerstoffstrom zugeführt wurde, verschlossen. Die hierbei etwa eingedrungene feuchte Luft wurde alsdann durch Sauerstoff vorsichtigst verdrängt und erst dann der Phosphor durch Erwärmen zum Entzünden gebracht. Das entstehende Phosphorsäureanhydrid blieb zum grössten Teil in der vorläufig kühl gehaltenen Kugel, und nur sehr wenig passierte jetzt schon den beständig glühenden Platinschwamm. Nach gänzlicher Verbrennung des Phosphors wurde nun auch die Kugel, und zwar nur mässig, angeheizt, weil bei einer etwas höheren Temperatur, als zur Verflüchtigung des Pentoxyds notwendig ist, gewöhnliches Glas angegriffen wird. Das angesammelte Pentoxyd sublimierte so über die Kontaktsubstanz und blieb hinter derselben in dem kalten Teil der Röhre liegen, welche dann zuerst am äussersten Ende zu- und hierauf an den verjüngten Stellen abgeschmolzen wurde. Die so erhaltenen Füllungen, bei denen jetzt Feuchtigkeit und somit auch Phosphorsäure absolut ausgeschlossen war, verhielten sich bei den weiter unten beschriebenen chemischen und physikalischen Untersuchungen ebenso wie unser erstes Präparat. Wir konnten also zur weiteren Herstellung des Körpers die erste Methode, welche eine bequemere und ergiebigere Ausbeute gestattet, beibehalten.

6. Wir schritten nun zur Prüfung der so gewonnenen Präparate auf niedere Oxyde. Wirft man technisches Phosphorpentoxyd in Wasser, so löst es sich zu phosphoriger Säure und Meta-, resp. Orthophosphorsäure unter Entwickelung von gasförmigem Phosphorwasserstoff, der von der Zersetzung des vorhandenen Trioxyds mit Wasser (T. E. Thorpe und A. E. Tutton: Chem. News **61**, I p., 213, 1890) herrührt und deutlich durch seinen Geruch wahrnehmbar ist. Dies ist nach Shenstone und Beck eine äusserst empfindliche Reaktion. In der Lösung lässt sich die gebildete phosphorige Säure leicht mit Merkurichlorid nachweisen. Mit dem käuflichen Produkt traten alle diese Reaktionen, welche das Vorkommen niedriger Oxyde beweisen, ein. Dagegen versagten diese empfindlichen Methoden durchaus gegenüber unserem sublimierten Phosphorpentoxyde, welches sich auch in Wasser völlig klar löste. Das Vorhandensein niedriger Oxyde, sowie von rotem Phosphor, welcher nach Erdmann (Anorganische Chemie, S. 356) auch vorkommt, war somit ebenfalls ausgeschlossen.

7. Um noch eventuelle äussere Einwirkungen anderer Art auf das reine Phosphorpentoxyd selbst zu beseitigen, haben wir das Präparat, wie schon erwähnt, auch im Vakuum geprüft. Auch hier leuchtete es nach. Ferner haben wir es in den verschiedensten trockenen Gasen: Stickstoff, Leuchtgas, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Helium, untersucht. Das Phosphorescieren unterschied sich dann nicht von demjenigen, welches erhalten wurde, wenn wir den Vakuumapparat mit trockener Luft oder Sauerstoff beschickten.

Bei den folgenden, sowie den schon beschriebenen Untersuchungen wurden das technische und unsere reinen Pentoxyde in geschlossenen Glasröhren immer gleichzeitig nebeneinander verglichen, wobei dafür Sorge getragen wurde, dass bei der Belichtung Wärmestrahlen keinen Einfluss ausüben konnten. Dazu wurde ein Wassertrog mit planparallelen Scheiben zwischen Lichtquelle und Untersuchungsobjekt eingeschaltet. Trat Phosphorescenz, ausgenommen die bekannte und erwähnte Oxydationslichterscheinung, ein, so geschah es immer bei allen Präparaten, nur trat nach dem Abklingen des grünen Phosphorescenzlichtes das weissliche Nachglimmen nur bei dem technischen und nicht bei unseren Präparaten ein.

8. Das Spektrum des erregten Lichtes ist ein kontinuierliches ohne hervortretende helle Linien oder Banden. Es hatte im Grün, etwa bei der Wellenlänge $\lambda = 530\,\mu\mu$, sein Intensitätsmaximum. Von demselben fällt die Heligkeit beiderseits gleichmässig ab. Da die erregenden Lichtarten brechbarer sind als die induzierte Strahlung (s. o. S. 2), so folgt das P_2O_5 der Stokesschen Regel der Phosphorescenzerregung.

9. Es ist eine der Phosphorescenz besonders eigentümliche Erscheinung, dass sie durch die Temperatur in hervorragender Weise beeinflusst wird. Besonders vermögen sehr tiefe Temperaturen das Phosphorescenzvermögen vieler Körper erheblich zu steigern oder sogar die Fähigkeit, zu phosphorescieren, wie bei Holz, Watte u. s. w., überhaupt erst wachzurufen. Demnach war es von Interesse, das Verhalten der Pentoxyde auch in dieser Hinsicht zu prüfen. Zu diesem Zwecke kühlten wir die Röhrchen in Bädern von flüssiger Luft bis auf ca. — 180° ab. Ihr Phosphorescenzvermögen wurde dadurch an Dauer und Intensität erheblich gesteigert, so dass die Präparate, durch Bogenlicht genügend erregt, im Dunkeln ein glänzendes Schauspiel boten.

10. Unter der Wirkung der Kathodenstrahlen konnte bei beiden Präparaten eine spezifische Erregung (Kathodolumineszenz) nicht wahrgenommen werden. Das beobachtete, kurz andauernde grünliche Phosphorescenzlicht konnte von der Erregung durch das weissliche Licht herrühren, welches sich in dem Entladungsrohre nach kurzer Versuchsdauer immer wieder einstellte.

11. Auch unter dem Einflusse der Röntgenstrahlen wurden beide Körper studiert. Jedoch haben wir keine durch diese Strahlung hervorgerufene Phosphorescenz beobachten können.

12. In einer neueren Arbeit hat Herr Paul Bary: „Die Fluorescenz gewisser, den Röntgen- und Becquerelstrahlen ausgesetzter Metallverbindungen“ (Compt. rend. **130**, 776), mit Erfolg untersucht. Wir haben deshalb unsere Präparate auch der Einwirkung verschiedener radioaktiver Substanzen ausgesetzt, aber eine Wirkung nicht konstatieren können.

Wir möchten das Ergebnis unserer Versuche wie folgt zusammenfassen: Phosphorpentoxyd ist ein in hohem Grade phosphorescenzfähiger Körper. Wenn die gewöhnlich vorhandenen Beimengungen das Leuchtvermögen des technischen Phosphorpentoxydes auch insofern beeinflussen können, dass das grüne Phosphorescenzlicht von einem länger anhaltenden weisslichen Oxydationslicht begleitet wird, so kommt doch nach dem Vorhergehenden auch dem reinen Phosphorsäureanhydrid, selbst bei gänzlichem Ausschluss aller anderen äusseren Einwirkungen als der des erregenden Lichtes, die Eigenschaft ausgesprochener Phosphorescenzfähigkeit im physikalischen Sinne zu. Es scheint uns von Bedeutung, dass sich diese Eigenschaft an der höchsten Oxydationsstufe des Phosphors bei vollkommener chemischer Reinheit nachweisen lässt.

München, Physik. Institut der K. Technischen Hochschule, Mai 1900.

Über die Abhängigkeit der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur[1]).

Von

Dr. **Otto Schönrock.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

Zu den Aufgaben, mit deren Bearbeitung die Physikalisch-Technische Reichsanstalt gegenwärtig beschäftigt ist, gehört die Normalbestimmung des Hundertpunkts der Ventzkeschen Zuckerskala. Um diese Aufgabe zu lösen, musste zunächst die Abhängigkeit der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur genauer ermittelt werden, da die bisherigen Arbeiten über diesen Gegenstand zu sehr verschiedenen Resultaten geführt haben. Diese Abhängigkeit der Drehung von der Temperatur wird bereits in dem Thätigkeitsbericht der Reichsanstalt für das Jahr 1896 nachgewiesen, und dort gleichzeitig der richtige Wert für die Grösse der Abhängigkeit angegeben. Obwohl derselbe in den späteren Thätigkeitsberichten bestätigt wurde, wird doch noch in der Zuckertechnik vielfach die Abhängigkeit bestritten und die spezifische Drehung als konstant betrachtet. Es schien daher wünschenswert, den auf die Abhängigkeit bezüglichen Teil der Arbeiten für sich zu veröffentlichen.

2. Definition des Temperaturkoëffizienten.

Es sei für eine bestimmte Temperatur t:

α_t der Drehungswinkel der Zuckerlösung in Kreisgraden;
l_t die Länge der Polarisationsröhre in dm;
d_t die auf Wasser von 4° bezogene Dichte der Zuckerlösung;
p der Prozentgehalt, d. h. die Anzahl g Zucker in 100 g Lösung (p ist also nicht veränderlich mit der Temperatur);

[1]) Aus der Zeitschr. f. Instrumentenkunde **20**, 97 (1900) von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt eingesandt.

dann wird die spezifische Drehung $[\alpha]$ bei der Temperatur t definiert durch die Gleichung:

$$[\alpha]_t = \frac{100\,\alpha_t}{l_t\,p\,d_t}. \qquad (1)$$

$[\alpha]$ ändert sich mit p und t. Es soll nun die Änderung von $[\alpha]$ mit t bestimmt werden, während p ungeändert bleibt. Wie sich aus der am Schluss gegebenen Zusammenstellung der Versuchsresultate ergiebt, ändert sich $[\alpha]$ in der Nähe von 20° linear mit t; die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Temperatur kann also durch die Formel:

$$[\alpha]_t = [\alpha]_{20}\,\{1 - \delta\,(t - 20)\} \qquad (2)$$

ausgedrückt werden, die zugleich den Temperaturkoëffizient δ der spezifischen Drehung definiert. Wie noch bemerkt werde, ist δ positiv, d. h. $[\alpha]$ nimmt mit wachsendem t ab.

Die im Nachstehenden mitgeteilte Ermittelung von δ erfolgt für Natriumlicht bei Temperaturen t zwischen 10 und 32° für nahezu normale, den Hundertpunkt der Ventzkeschen Zuckerskala definierende Lösungen von reinem Zucker in Wasser (d. h. angenähert von der Konzentration [1]) $c = pd = 26$).

3. Litteraturübersicht.

Als Erster hat Ventzke[2]) eine Zuckerlösung bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Er nahm eine Rohrzuckerlösung von $d = 1{\cdot}34$, die bei 18° im 23 cm Rohr um 174° drehte, erhitzte sie auf 82° und fand wieder $\alpha = 174°$. Da d mit wachsendem t abnimmt, so schloss er, dass bei steigender Temperatur die spezifische Drehung $[\alpha]$ zunehmen muss.

Dubrunfaut[3]) dagegen beobachtete beim Erhitzen einer Rohrzuckerlösung von 19 auf 80° eine beträchtliche Abnahme von $[\alpha]$. Leider giebt er in seiner „Note sur quelques phénomènes rotatoires et sur quelques propriétés des sucres" keine Einzelheiten des Versuchs an, auch die Konzentration der Zuckerlösung wird nicht erwähnt; es wird nur das Resultat $\delta = 0{\cdot}000232$ veröffentlicht.

Im Gegensatz hierzu gelangte Tuchschmid[4]) auf Grund der Untersuchung einer nahezu normalen Zuckerlösung zwischen 10 und 40° zu dem Schluss: Es lässt sich mit Bestimmtheit der Satz aussprechen, die

[1]) Die Konzentration $c_t = p\,d_t$ ist die Anzahl g Zucker in 100 ccm Lösung.

[2]) Journal f. prakt. Chemie (1) **28**, 101 (1843).

[3]) Ann. Chim. Phys. (3) **18**, 99 (1846).

[4]) Journ. für prakt. Chemie (2) **2**, 235 (1870); Zeitschr. des Vereins für die Rübenzuckerindustrie im Zollverein **20**, 649 (1870).

spezifische Drehung $[\alpha]$ reiner Zuckerlösungen ist von der Temperatur unabhängig. Dieses Resultat ist zum Teil auf ungenaue Beobachtungen, grösstenteils wohl aber darauf zurückzuführen, dass dem Verdunsten des Wassers aus der in der Polarisationsröhre enthaltenen Zuckerlösung nicht genügende Aufmerksamkeit zugewandt wurde. Auch bei allen noch im folgenden zu erwähnenden Arbeiten scheint das Verdunsten nicht vollkommen genug verhindert worden zu sein.

Auch Hesse[1]) konnte bei der Untersuchung zweier Rohrzuckerlösungen von den Konzentrationen 10 und 20 zwischen 15 und 25° keine Änderung von $[\alpha]$ konstatieren. Seine Beobachtungen sind indessen so ungenaue, dass er selbst betreffs der Abhängigkeit des $[\alpha]$ von t aus den Versuchen keinen Schluss zieht.

Die Arbeiten von v. Wachtel[2]), Wartze[3]) und Sachs[4]) können hier nicht in Betracht kommen, da die Versuche nur mit Lösungen unreiner Rohzucker in Quarzkeilsaccharimetern angestellt wurden und daher nicht genau genug sind.

Ein besseres Resultat lieferte die Arbeit von Cl. W. Andrews[5]), welche jedoch wegen eines Versehens fast überall missverstanden worden ist. In allen drei unten[5]) aufgeführten Zeitschriften findet sich am Schluss die Beziehung zwischen spezifischer Drehung und Temperatur ausgedrückt durch die Formel:

$$[\alpha]_t^D = [\alpha]_{20}^D - 0{\cdot}000114\,(t - 20),$$

die dann in dieser Gestalt auch in viele Lehrbücher übergegangen ist. Diese Formel giebt aber eine ausserordentliche Konstanz für $[\alpha]$. Aus den von Andrews angeführten Beobachtungsdaten ergiebt sich indessen, dass der Koëffizient richtig 0·0114 heissen muss, woraus $\delta = 0{\cdot}000171$ folgt. Die betreffenden Versuche wurden mit zwei Zuckerlösungen von den Konzentrationen 26 und 16 zwischen 18 und 41° angestellt. Aus den Beobachtungsdaten folgt noch, dass Andrews das Verdunsten des Wassers aus der Zuckerlösung während des Erhitzens nicht völlig verhindert hat.

[1]) Lieb. Ann. **176,** 89 (1875).

[2]) Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der österr.-ungar. Monarchie **7,** 42 (1878).

[3]) Die deutsche Zuckerindustrie **14,** 503 (1889).

[4]) Zeitschr. des Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs (Techn. Teil) **46,** 264 (1896).

[5]) Moniteur scientifique (4) **3,** 1366 (1889). — La sucrerie indigène et coloniale **34,** 497 (1889). — Chem. Centralbl. (4) 2. Jahrg. **1,** 20 (1890). — Die Zeitschrift: Technology Quarterly (Mass. Inst. of Technology) **2,** 367 (1889), in der die Arbeit zuerst erschienen sein soll, habe ich mir trotz vieler Bemühungen nicht verschaffen können.

Seyffart[1]) bestätigte dagegen auf Grund der Untersuchung einer Rohrzuckerlösung von $p = 20$ zwischen 15 und 60° wieder die Konstanz der spezifischen Drehung bei verschiedener Temperatur mit der Ergänzung der Gültigkeit für alle Farben des Spektrums.

Nachdem dann in dem Thätigkeitsbericht der Reichsanstalt[2]) für das Jahr 1896 der Wert $\delta = 0{\cdot}000217$ angegeben worden war, erschien noch eine Arbeit von Wiley[3]). Er untersuchte Normalzuckerlösungen zwischen 4 und 40° und fand im Mittel etwa $[\alpha]\ \delta = 0{\cdot}0097$, woraus $\delta = 0{\cdot}00015$ folgt. Da aber diese Versuche mit einem gewöhnlichen Quarzkeilsaccharimeter ausgeführt wurden, so müssen die Versuchsfehler verhältnismässig gross gewesen sein.

4. Veränderung der Rohrlänge mit der Temperatur.

Bestimmt man den Drehungswinkel α bei der Temperatur t, so muss man behufs Berechnung von $[\alpha]_t$ nach Gleichung (1) l und d für diese Temperatur t berechnen können. Es muss daher zunächst die Abhängigkeit dieser beiden Grössen von der Temperatur bestimmt werden.

Da die bei den Versuchen verwendeten Röhren aus Glas bestehen, dessen Längenänderung mit t im Vergleich zu den Änderungen von d und α gering ist, so genügt es, den gewöhnlich benutzten Ausdehnungskoëffizienten für Glas 0·000008 zu nehmen. Ist die Länge der Röhre bei 20° gleich l_{20}, so berechnet sich ihre Länge bei t aus der Gleichung:

$$l_t = l_{20} + l_{20}\ 0{\cdot}000008\ (t - 20). \tag{3}$$

5. Bestimmung der Ausdehnung von Zuckerlösungen.

Da es beabsichtigt wird, später auch die Abhängigkeit des Temperaturkoëffizienten δ vom Prozentgehalt p zu ermitteln, so wurden die Wärmeausdehnungskoëffizienten gleich in ihrer Abhängigkeit von p bestimmt. Dies geschah in bekannter Weise mit Hilfe eines Sprengelschen Pyknometers von der in Fig. 1 abgebildeten Form.

Der kubische Ausdehnungskoëffizient 3β des Glases des Pyknometers wurde durch Auswägen mit luftfreiem Wasser bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Sind t_1 und t_2 zwei Temperaturen, wo $t_2 > t_1$ sei, die entsprechenden Dichten des Wassers Q_1 und Q_2, die Massen des Wassers W_1 und W_2, die das Pyknometer bei den Temperaturen t_1 und t_2' fasst, so ist:

$$3\beta = \frac{W_2(Q_1 - Q_2) - Q_2(W_1 - W_2)}{W_1 Q_2 (t_2 - t_1)}. \tag{4}$$

[1]) Wied. Ann. **41**, 113 (1890). [2]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **17**, 180 (1897).
[3]) Zeitschr. des Vereins d. deutsch. Zuckerindustrie (Techn. Teil) **49**, 431 (1899).

Da 3β nur abhängig vom Verhältniss $W_2 : W_1$ ist, und alle Wägungen kurz hintereinander ausgeführt wurden, so brauchten letztere nicht erst auf den leeren Raum reduziert zu werden. Sowohl die benutzten Thermometer als auch der zu den Wägungen dienende Massen-

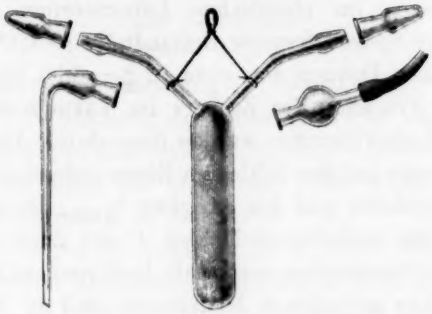


Fig. 1.

satz sind in der Reichsanstalt untersucht und mehrmals kontrolliert worden. Die im Pyknometer enthaltenen Massen W wurden bei jeder Temperatur mehrmals bestimmt. Die Mittelwerte enthält die folgende Tabelle.

t	W in g	Q[1])
12·40	13·9653	0·999483
19·80	13·9509	0·998276
33·35	13·9043	0·994616

Im Mittel ergiebt sich $3\beta = 0{\cdot}0000240$. Der Wert ist bis auf etwa $\pm 0{\cdot}0000005$ genau.

Das mit einer Zuckerlösung vom Prozentgehalt p gefüllte Pyknometer halte bei der Temperatur t_1 die Masse F_1 und bei der höheren Temperatur t_2 die Masse F_2. Dann ist der mittlere kubische Ausdehnungskoëffizient γ der Lösung zwischen t_1 und t_2 oder auch (mit ausreichender Genauigkeit) der wahre Ausdehnungskoëffizient für die Temperatur $\frac{t_1 + t_2}{2}$:

$$\gamma_{\frac{t_1+t_2}{2}} = \frac{F_1 - F_2}{F_2} \cdot \frac{1}{t_2 - t_1} + \frac{F_1 - F_2}{F_2} \cdot 3\beta + 3\beta. \qquad (5)$$

Aus dem oben angeführten Grunde ist auch hier eine Reduktion auf den leeren Raum unnötig.

[1]) Landolt und Börnstein, Tabellen, Seite 37 (1894).

Zu diesen Versuchen wurde eine von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin gelieferte und aus indischem Rohrzucker hergestellte Saccharose 1 (mit dieser Nummer zur Unterscheidung von anderen Zuckersorten in der Reichsanstalt bezeichnet) verwendet, welche nach den Untersuchungen im chemischen Laboratorium der Reichsanstalt ausser Wasser nur Spuren fremder Bestandteile (0·010% Asche) enthält und eine spezifische Dehung von etwa $[a]^D_{20} = 66{\cdot}5$ besitzt. Das Wasser lässt sich durch Trocknen des Zuckers im Vakuum über Chlorcalcium entfernen. Die Zuckerlösungen wurden dann durch Abwägen hergestellt (wobei die Wägungen auf den luftleeren Raum reduziert wurden); die gefundenen Prozentgehalte sind bis auf etwa $^1/_{10000}$ ihres Betrages genau. Die im Pyknometer enthaltenen Massen F der Zuckerlösungen wurden wieder bei jeder Temperatur mehrmals bestimmt und schwankten nur bis zu 0·4 mg. Die gefundenen Mittelwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

p	t	F in g
14·980	7·10	14·8355
	22·45	14·7919
	28·50	14·7668
23·624	5·90	15·3835
	15·70	15·3524
	28·45	15·2968
29·941	8·45	15·7917
	22·50	15·7333
	30·45	15·6936

In Übereinstimmung mit der durch Gleichung (5) bedingten Annahme, dass der mittlere Ausdehnungskoëffizient γ zwischen t_1 und t_2 gleich dem wahren für die Temperatur $\frac{t_1 + t_2}{2}$ ist, lässt sich ferner annehmen, dass ähnlich wie beim reinen Wasser so auch bei den Zuckerlösungen für das untersuchte Temperaturintervall sich γ innerhalb der hier in Frage kommenden Genauigkeitsgrenzen linear mit t ändert, so dass man setzen kann:

$$\gamma_t = \gamma_{20} + a(t - 20). \tag{6}$$

Um für jede der obigen Zuckerlösungen von bestimmtem Prozentgehalte die beiden Konstanten γ_{20} und a zu berechnen, genügt die Bestimmung von γ für zwei verschiedene Temperaturen oder die Ermittelung der Massen F wenigstens bei drei verschiedenen Temperaturen. Die in der letzten Tabelle enthaltenen Versuchsdaten reichen also hin,

um für jede der drei Zuckerlösungen die Gleichung (6) mit bestimmten Koëffizienten γ_{20} und a aufzustellen. Ausserdem wurde noch für reines Wasser, d. h. $p = 0$, aus den drei Dichten [1])

$$Q_{8^0} = 0{\cdot}999878$$
$$Q_{20^0} = 0{\cdot}998235$$
$$Q_{30^0} = 0{\cdot}995674$$

in bekannter Weise [2]) die Gleichung (6) berechnet.

Die nähere Untersuchung der Konstanten γ_{20} und a für die verschiedenen p lehrt dann, dass sich innerhalb der Beobachtungsfehler sowohl γ_{20} als auch a linear mit p ändern. Man muss also γ als Funktion von p und t schreiben in der Form:

$$\gamma = f + gp + h(t - 20) + ip(t - 20), \tag{7}$$

worin f, g, h und i vier Konstanten sind. Da zu ihrer Berechnung bereits zwei Gleichungen von der Form (6) genügen, jedoch vier vorhanden sind, so wurden die vier Konstanten aus allen vier Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Das Resultat ist:

$$\gamma = 0{\cdot}000291 + 0{\cdot}0000037\,(p - 23{\cdot}7) + 0{\cdot}0000066\,(t - 20)$$
$$- 0{\cdot}00000019\,(p - 23{\cdot}7)\,(t - 20). \tag{8}$$

Diese Form der Gleichung ist gewählt worden, weil für eine Normalzuckerlösung nahezu $p = 23{\cdot}7$ ist. Für Prozentgehalte p zwischen 0 und 30 und Temperaturen t zwischen 10 und 27° giebt die Formel die Ausdehnungskoëffizienten genau bis auf etwa $\pm$ 0·000006.

Spätere Kontrollversuche mit einer Normallösung der Rübenzuckersorte 3 (0·03% Asche an Sulfat und etwa $[\alpha]_{20}^{D} = 66{\cdot}5$)

p	t	F in g
23·620	16·92	15·3470
	20·33	15·3339
	25·31	15·3121

stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gleichung (8).

Hat man demnach die Dichte d einer Zuckerlösung bei der Temperatur t_0 ermittelt, so ergiebt sich die Dichte für irgend eine andere Temperatur t aus der Gleichung:

$$d_t = d_{t_0} + d_{t_0}\,\gamma_{\frac{t+t_0}{2}}\,(t_0 - t). \tag{9}$$

[1]) Landolt und Börnstein (1894), Tabellen, Seite 37, Tabelle 13. Diese enthält die Mittelwerte nach den Beobachtungen von Thiesen, Scheel und Marek

[2]) $\gamma_{\frac{t_1+t_2}{2}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2\,(t_2 - t_1)}$.

Man kann nunmehr die Dichten für beliebige Temperaturen t etwa zwischen 5 und 33° berechnen.

6. Bestimmung des Prozentgehalts und der Dichte.

Über die auf etwa $^1/_{10000}$ ihres Betrages genaue Bestimmung der Prozentgehalte vgl. Abschnitt 5.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes jeder Zuckerlösung erfolgte in bekannter Weise mit Hilfe des oben erwähnten Sprengelschen Pyknometers bis auf etwa $^1/_{20000}$ seines Betrages genau.

7. Einrichtung der Polarisationsröhren und Messung ihrer Länge.

Es wurden zwei Wasserbadröhren von etwa 58 und 50 cm Länge benutzt von der in Fig. 2 abgebildeten Gestalt. Die gläserne Beobachtungsröhre besitzt in ihrer Mitte den angeschmolzenen Thermometertubus A, der gleichzeitig zum Füllen der Röhre benutzt wird. Der die Glasröhre umgebende Messingmantel für die Wasserumspülung ist

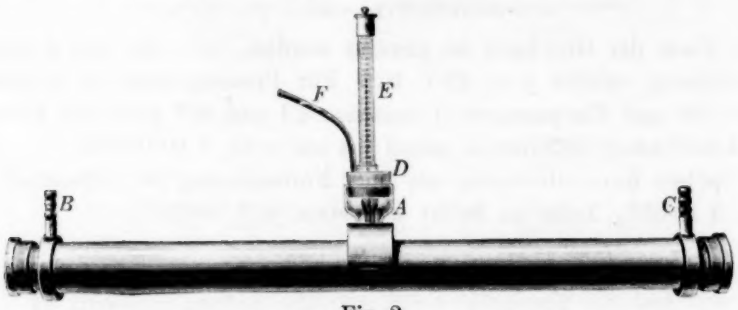


Fig. 2.

mit den beiden Ansatzrohren B und C versehen, welche für den Zufluss und Abfluss des Wassers dienen. Der Tubus A wird nach dem Einfüllen der Lösung mit dem geschliffenen Glasstöpsel D verschlossen, durch dessen grössere, zentral gelegene Öffnung sich das gleichfalls mit einer geschliffenen Erweiterung versehene und in $^1/_{10}{}^0$ geteilte Einschlussthermometer E luftdicht einsetzen lässt. Der Quecksilberbehälter des Thermometers wird demnach direkt von der zu untersuchenden Lösung umspült und ragt so weit in diese hinein, dass sein unterster Punkt gerade sichtbar wird, wenn man durch die Röhre hindurchsieht. Der Glasstöpsel D besitzt noch eine zweite seitliche enge Durchbohrung mit einer eingekitteten Kapillare, über welche der Gummischlauch F gezogen ist. Durch diesen entweicht beim Einsetzen des Thermometers ein Teil der in A über der Lösung befindlichen Luft; den anderen Teil

der Luft saugt man dann auch heraus und verschliesst den Schlauch F mit einer Klemme.

Bei dem 58 cm-Rohr ist der Messingmantel an den beiden Enden und in der Mitte an die Glasröhre angekittet. Da dieser Umstand mit Hinsicht auf die verschiedene Ausdehnung von Glas und Messing Bedenken erregen konnte, so wurde bei dem 50 cm-Rohr der Messingmantel an zwei Stellen, in der Mitte zwischen A und B einerseits und A und C andererseits, ringsherum um etwa 1 mm aufgeschnitten, und der Verschluss durch Überziehen kurzer Stücke dicken Gummischlauchs hergestellt. Wie indessen die Versuche lehren werden, ergaben beide Rohre die gleichen Resultate.

Dem Verschluss der Röhren durch die Deckgläser wandte man eine über die gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln weit hinübergreifende Aufmerksamkeit zu. Die Schwierigkeit, ein Verdunsten des Wassers aus der in der Polarisationsröhre enthaltenen Zuckerlösung vollkommen zu verhindern, ist viel grösser, als man gewöhnlich annimmt. Da die Rohre etwa 73, bez. 62 g Normalzuckerlösung fassen, so ändert das Verdunsten von 1 cg Wasser die Drehung α bereits um 0·015 %, bez. 0·018 %. Wurden die Deckgläschen, wie üblich, durch übergeschraubte Deckel, die als Einlage Ringe von Kautschuk oder weichem Leder enthielten, gegen die Röhre gepresst, so war es nicht möglich, zumal bei Temperaturänderungen zwischen 10 und 32°, ein Herausdringen der Lösung an den Enden bei den Deckgläsern zu verhindern, obgleich der Lösung beim Ausdehnen der leere Tubus A zur Verfügung stand. Ein sehr festes Anschrauben der Deckplatten war überhaupt nicht angängig, weil die dadurch entstehende Doppelbrechung des Glases die Gleichmässigkeit des Gesichtsfeldes störte und Nullpunktsverschiebungen des Polarisationsapparates um zwei und mehr Minuten hervorrief.

Das Verdunsten liess sich erst dann bis auf 1 cg und weniger reduzieren, als man folgendermassen verfuhr. Die Deckgläschen werden, und zwar für jeden Versuch von neuem, mit gerade im Erstarren befindlichem Wachskitt (1 Teil Wachs und 2 Teile Kolophonium) auf den Messingfassungen angekittet, doch so, dass sie direkt mit den Endflächen der Glasröhre in Berührung bleiben. Das Gesichtsfeld blieb dann stets von tadelloser Beschaffenheit, und die in Rechnung zu setzende Verschiebung des Nullpunktes durch die leere Röhre betrug im Mittel nur etwa + 12″. Auch stimmten die Rohrlängen, das eine Mal direkt, das zweite Mal nach Ankittung der Glasplatten bestimmt, bis auf 0·002 mm überein. Zu den beiden Röhren gehören je zwei Deckgläser von etwa 19 mm Durchmesser und 3 mm Dicke, die

spannungsfrei und gut planparallel sind; ihr Keilwinkel beträgt nur etwa 4″.

Der benutzte Wasserwärmer, in dem das durch den Messingmantel der Röhre zu leitende Wasser auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde, war ähnlich demjenigen gebaut, welcher in Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl. 1898, S. 396, abgebildet und beschrieben ist. Vor Beginn des Versuches liess man das Wasser 15 Minuten lang durch die Mantelröhre fliessen und unterhielt den Strom auch während der Beobachtungen.

Die Längenmessung der beiden Polarisationsrohre erfolgte im präzisionsmechanischen Laboratorium der Reichsanstalt auf der Längenteilmaschine mittels Kontaktniveau, und zwar an vier symmetrisch verteilten Punkten der ringförmigen Endflächen. Als Resultat ergaben sich für die Länge der Rohraxen:

$$l_{20} = 58{\cdot}0450\,\text{cm}$$
$$\text{und } l_{20} = 50{\cdot}0058\,\text{cm}.$$

Die Werte sind bis auf $^1/_{30\,000}$ ihres Betrages verbürgt.

8. Polarisationsapparat und spektrale Reinigung des Natriumlichts.

Da für die Abhängigkeit von der Temperatur nur relative Messungen auszuführen sind, so sind kleinere systematische Fehler bei der Ermittelung der Drehungswinkel ohne Belang für das Resultat der Untersuchungen. Aus diesem Grunde kann auch auf die eingehende Beschreibung aller benutzten Messapparate und die Schilderung ihrer Justierung an dieser Stelle verzichtet werden; dies soll erst bei der Veröffentlichung des absoluten Wertes der spezifischen Drehung des näheren auseinander gesetzt werden. Das weiter unten gegebene Beobachtungsmaterial verfolgt daher nicht den Zweck, einen absoluten Wert für die spezifische Drehung zu geben, um so weniger als im Laufe dieser Versuche sowohl an dem benutzten Polarisationsapparat, als auch an den Arbeitsmethoden mannigfaltige Verbesserungen ausgeführt wurden; letztere sind indessen ohne Einfluss auf das Resultat der vorliegenden Untersuchung.

Der bei den Untersuchungen verwendete Polarisationsapparat ist ein grosser von der Firma Schmidt & Haensch in Berlin gelieferter Kreisapparat für besonders genaue Messungen, welcher folgende optische Teile enthält: Beleuchtungslinse, Polarisatorvorrichtung, Analysator und Fernrohr. Als Polarisatorvorrichtung diente teilweise der zweiteilige Lippichsche Polarisator mit veränderlichem Halbschatten, teilweise ein

neuer Halbschattennicol[1]) von 55′ Halbschatten. Der Analysator ist mit einer Fassung versehen, die unabhängig vom Teilkreise um 360° drehbar ist; die Drehungsdifferenzen konnten daher für jede Zuckerlösung an einer anderen Stelle des Teilkreises gemessen werden. Die beiden mit Mikrometertrommeln versehenen Ablesefernrohre geben 0·001° an; da stets beide beobachtet wurden, so ist die sehr geringe Exzentrizität des Teilkreises eliminiert. Die Beleuchtung der Ablesevorrichtungen geschieht durch kleine elektrische Glühlämpchen. Wurden bei der Messung der Drehungswinkel die Beobachtungen an den um 180° entfernten Einstellungspunkten vorgenommen, so erhielt man stets innerhalb der Beobachtungsfehler die gleichen Drehungswinkel.

Als Natriumlichtquelle dient das Linnemannsche Sauerstoffgebläse, in dem gegossene Sodastangen verflüchtigt werden. Hierbei treten keine störenden Dämpfe auf, und stellt man den Linnemannschen Brenner geräuschlos, so verbrennen die Sodastifte so langsam, dass es während einer Zeit von etwa 30 Minuten meist nicht nötig ist, die Stellung des Stiftes zu ändern. Dieses Natriumlicht wird durch ein Fintglasprisma mit einem 3·8 m langen Strahlengang spektral gereinigt, wie dies in nebenstehender Fig. 3 skizziert ist. Mittels der Linse B entwirft man

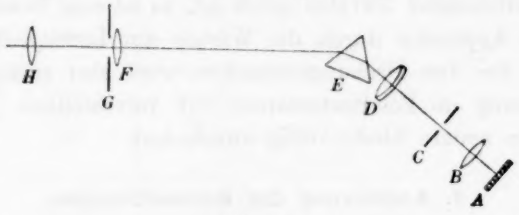


Fig. 3.

von der Lichtquelle A ein scharfes Bild auf dem Spaltschirm C. Das durch den Spalt tretende Licht fällt auf die achromatische Linse D und wird durch das im Minimum der Ablenkung befindliche Flintglasprisma E spektral zerlegt. Von dem leuchtenden Spalt C wird durch die Linse D ein scharfes Bild nebst Spektrum auf dem Spaltschirm G entworfen. Da der Abstand zwischen D und G 2·6 m beträgt, so durchsetzen die Strahlen das Prisma E genügend parallel. Dicht vor dem Spalt G befindet sich die Linse F, welche von der Linse D ein scharfes Bild auf der Beleuchtungslinse H des Polarisationsapparates entwirft.

Der das gereinigte Natriumlicht aussendende Spalt G hat zur Beleuchtungslinse H eine solche Lage, dass durch H ein scharfes Bild

[1]) Vergl. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 19, 252 (1899).

von G am Analysatordiaphragma zustandekommt. Da auch sonst im Polarisationsapparat für einen vollkommen korrekten Strahlengang gesorgt ist, so hat man, abgesehen von den Reflexionen, somit auf dem Wege von C bis in das Auge des Beobachters keinen Lichtverlust, und es werden trotz aller Veränderungen und Ungleichmässigkeiten der Verteilung der Leuchtkraft in der Lichtquelle durch diese uud den Strahlengang keinerlei Einstellungsfehler, d. h. keine Nullpunktsschwankungen, verursacht. Der wirksame Querschnitt der Linse D und des Prisma E ist so gross gewählt, dass das anvisierte Polarisatordiaphragma von 8 mm Durchmesser von den Lichtstrahlen ganz ausgefüllt wird. Die nach dieser Methode ausgeführte spektrale Reinigung des Natriumlichtes ist eine so vorzügliche, dass selbst bei Drehungswinkeln von mehreren hundert Grad nicht die geringste Färbung der Gesichtsfeldhälften wahrzunehmen ist. Auch ist die Helligkeit der Lichtquelle so gross, dass auch bei 58 cm Normalzuckerlösung stets mit einem Halbschatten von einem Grad gearbeitet werden konnte.

Die Lichtstrahlen haben von der Lichtquelle A bis ins Auge des Beobachters einen Weg von 5·6 m zu durchlaufen; da die kürzeste Entfernung zwischen Lichtquelle und Polarisationsapparat 4·2 m beträgt, und das Arbeitszimmer 300 cbm gross ist, so ist eine Beeinflussung der Angaben des Apparates durch die Wärme der Lichtquelle völlig ausgeschlossen. Bei den Drehungsversuchen wird also einzig und allein die Zuckerlösung im Polarisationsrohr auf verschiedene Temperaturen gebracht, alles andere bleibt völlig ungeändert.

9. Ausführung der Beobachtungen.

Jeder einzelne Drehungswinkel wurde in der Weise bestimmt, dass erst fünf Nullpunktseinstellungen, dann nach Einschaltung der Polarisationsröhre zehn Einstellungen und hierauf wiederum fünf Nullpunktseinstellungen ausgeführt wurden. Bei eingeschalteter Zuckerlösung wurden nach der dritten und zehnten Einstellung die Temperaturen des Thermometers im Polarisationsrohr abgelesen, die zumeist nur um wenige Hundertstel Grad differierten; im folgenden brauchen daher immer nur die Mittelwerte angegeben zu werden. Da sich der Natriumbrenner in einem grösseren mit Schornstein versehenen Gehäuse aus Eisenblech befand, so liess sich während der Beobachtungen das Zimmer vollkommen verfinstern.

Die beiden benutzten Polarisationsröhren ruhen in besonderen Gestellen, welche sicher und fest in den Polarisationsapparat eingesetzt werden können. Besondere eingehende Versuche mit Hilfe von Gauss-

schem Okular und Fadenkreuz lehrten, dass die gefüllten Röhren auf Temperaturen zwischen 11 und 32° gebracht im Apparat keinerlei Lageänderungen erfuhren, die irgendwie beachtenswerte Änderungen des Drehungswinkels hätten veranlassen können.

10. Untersuchung der mit reinem Wasser gefüllten Polarisationsröhren bei verschiedenen Temperaturen.

Wie bereits im Abschnitt 7 erwähnt wurde, betrug die Drehung der leeren Röhre mit den Deckgläsern im Durchschnitt etwa $+12''$. Eine optische Drehung der benutzten Wassersorten konnte nie mit Sicherheit konstatiert werden. Es war daher nur noch zu untersuchen, welche Änderungen die geringen Drehungen der mit Wasser gefüllten Röhren erlitten, wenn die Temperatur variiert wurde. Derartige Versuchsreihen sind zu verschiedenen Zeiten ausgeführt worden, wobei die Drehungswinkel bei jeder Temperatur mehrmals bestimmt wurden; sie sind im folgenden zusammengestellt.

Rohr	t	α	Δt	$\Delta \alpha$	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$
58 cm	14·7	$+43''$			
	19·5	$+22$			
	23·6	$+19$			
			8·9	$24''$	$-2·7''$
58 cm	13·6	-17			
	18·1	-7			
	25·8	$+10$			
			12·2	27	$+2·2$
58 cm	12·6	-3			
	20·6	$+5$			
	31·5	$+17$			
			18·9	20	$+1·1$
50 cm	13·1	-12			
	20·4	$+11$			
	31·1	$+12$			
			18·0	24	$+1·3$

Wie man erkennt, lassen sich thatsächlich geringe Drehungsänderungen nachweisen. Dieselben sind jedoch für die verschiedenen Versuche nicht nur von sehr ungleicher Grösse, sondern besitzen auch verschiedenes Vorzeichen. Diese Drehungsänderungen können daher in anbetracht der zahlreichen Versuche, die zur Bestimmung der Drehungsänderung des Zuckers angestellt worden sind, keinen nennenswerten Einfluss auf das Schlussresultat ausüben. Für ein 54 cm-Rohr würde eine Drehungsänderung der Deckgläser von $\frac{\Delta \alpha}{\Delta t} = 1''$ in dem Tem-

peraturkoëffizienten δ der spezifischen Drehung des Zuckers einen Fehler von der Grösse 0·0000030 verursachen; da letzterer für kürzere Rohre proportional grösser wird, so können beim Arbeiten mit einem 20 cm-Rohr selbst geringe Drehungsänderungen der Deckgläser schon ganz beträchtliche Fehler in δ hervorrufen.

11. Zusammenstellung des Beobachtungsmaterials über die Drehungsänderungen des Zuckers.

Versuch 1.

Zuckersorte 2 ist eine von der Firma Kahlbaum gelieferte und aus indischem Rohrzucker hergestellte Saccharose. Aschegehalt 0,030%. Zucker im erhitzten Trockenschrank bei 100 bis 105° getrocknet[1]). 58 cm-Rohr.

$p = 23{,}674.$ $\quad d_{17{,}60} = 1{,}09806.$

Datum	t	α_t in Graden	$[\alpha]_t$ [2])	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{17{,}5}$ [3])	Mittel
3. 9. 96.	16,20	100,104	66,318		66,300	
	25,00	99,674	66,200	— 0,0134	66,303	
	16,00	100,128	66,331	— 0,0146	66,310	
	24,53	99,711	66,215	— 0,0136	66,311	66,307
	16,60	100,096	66,320	— 0,0132	66,308	
	24,54	99,708	66,213	— 0,0135	66,309	
	16,50	100,102	66,322	— 0,0136	66,308	
4. 9. 96.	15,88	100,117	66,321		66,299	
	24,60	99,690	66,202	— 0,0136	66,299	66,301
	16,90	100,079	66,313	— 0,0144	66,305	

Mittel[4]) $\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t} = -0{,}0137$ bei 20,5° und $\varepsilon\,(8) = \pm 0{,}0005$[5]).

$$\delta = -\frac{1}{[\alpha]}\,\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t} = \frac{0{,}0137}{66{,}3} = 0{,}000207 \pm 0{,}000008.$$

[1]) Die Versuche lehrten, dass der so getrocknete Zucker eine bis zu $^1/_2$ % geringere spezifische Drehung ergab, als wenn der Zucker im luftleer gepumpten Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet wurde, ohne dass beim Trocknen im Trockenschrank die geringste Bräunung des Zuckers zu erkennen gewesen wäre. Es wurde daher in späterer Zeit der zu den Untersuchungen dienende Zucker nur noch im Vakuum des Exsikkators getrocknet.

[2]) l_t und d_t sind nach Gleichungen (3) und (9) zu berechnen.

[3]) Die beobachteten Werte von $[\alpha]_t$ sind auf eine und dieselbe Temperatur (17,5 oder 20°) immer mit Hilfe desjenigen Wertes von $\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$ reduziert worden, welcher sich im Mittel für den betreffenden Versuch ergab. Die Abweichungen der einzelnen Werte $[\alpha]_{17{,}5}$ von ihrem Tagesmittel geben ein Mass für die Genauigkeit der Beobachtungen.

[4]) Mit Hilfe dieses Wertes sind also nach Anmerk. [3]) die $[\alpha]_{17{,}5}$ berechnet worden.

[5]) Die Grösse ε giebt den mittleren Fehler der einzelnen Bestimmung von $\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$, die hinter ε eingeklammerte Ziffer die Anzahl der einzelnen Bestimmungen.

Versuch 2.

Zuckersorte 2 (siehe Versuch 1). 58 cm-Rohr.

$p = 23{,}647.$ $\quad d_{17{,}40} = 1{,}09789.$

Datum	t	α_t in Graden	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{17{,}5}$	Mittel
12. 10. 96.	14,93	100,025	66,334		66,300	
	24,36	99,573	66,210	— 0,0131	66,302	
	16,03	99,980	66,323	— 0,0136	66,303	66,303
	24,72	99,559	66,208	— 0,0132	66,305	
	15,73	99,994	66,328	— 0,0133	66,304	
13. 10. 96.	15,28	100,020	66,337		66,307	
	24,53	99,568	66,211	— 0,0136	66,305	
	15,60	100,000	66,329	— 0,0132	66,304	66,305
	24,80	99,549	66,203	— 0,0137	66,301	
	15,60	100,002	66,331	— 0,0139	66,306	

Mittel $\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t} = -\,0{,}0134$ bei $20{,}1°$ und $\varepsilon\,(8) = \pm\,0{,}0003.$

$$\delta = \frac{0{,}0134}{66{,}3} = 0{,}000202 \pm 0{,}000005.$$

Versuch 3.

Zuckersorte 2 (siehe Versuch 1). 58 cm-Rohr.

$p = 23{,}681.$ $\quad d_{17{,}62} = 1{,}09803.$

Datum	t	α_t in Graden	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{17{,}5}$	Mittel
29. 10. 96.	20,76	99,920	66,262		66,309	
	21,33	99,899	66,258		66,313	66,312
	21,67	99,875	66,249		66,309	
	21,84	99,876	66,253		66,315	
30. 10. 96.	15,02	100,205	66,348		66,312	
	24,65	99,715	66,203	— 0,0151	66,306	
	15,19	100,199	66,347	— 0,0152	66,314	66,313
	25,16	99,700	66,204	— 0,0143	66,314	
	14,90	100,222	66,356	— 0,0148	66,319	
31. 10. 96.	14,66	100,220	66,351		66,310	
	24,98	99,712	66,208	— 0,0139	66,316	
	14,99	100,199	66,343	— 0,0135	66,307	66,313
	25,18	99,698	66,203	— 0,0137	66,314	
	15,02	100,212	66,352	— 0,0147	66,316	

Mittel $\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t} = -\,0{,}0144$ bei $20{,}0°$ und $\varepsilon\,(8) = \pm\,0{,}0006.$

$$\delta = \frac{0{,}0144}{66{,}3} = 0{,}000217 \pm 0{,}000009.$$

Versuch 4.

Zuckersorte 1 ist eine von der Firma **Kahlbaum** gelieferte und aus indischem Rohrzucker hergestellte Saccharose. Aschegehalt 0·010 %. Zucker im erhitzten Trockenschrank bei 100 bis 105° getrocknet. 58 cm-Rohr.

$p = 23{,}665$. $d_{17{,}60} = 1{,}09813$.

Datum	t	$[\alpha]_t$	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{17{,}5}$	Mittel
26. 11. 96.	20,18	100,072	66,391		66,431	
	20,30	100,068	66,391		66,433	
	21,08	100,035	66,385		66,439	
	21,12	100,041	66,388		66,443	
	21,44	100,013	66,376		66,435	66,435
	21,48	100,015	66,378		66,438	
	21,84	99,985	66,365		66,431	
	21,86	99,984	66,365		66,431	
27. 11. 96.	12,60	100,455	66,514		66,440	
	24,62	99,842	66,327	− 0,0156	66,435	
	12,68	100,438	66,504	− 0,0148	66,431	66,435
	24,38	99,854	66,330	− 0,0149	66,434	
	12,70	100,438	66,505	− 0,0150	66,433	
28. 11. 96.	12,56	100,431	66,498		66,423	
	24,36	99,844	66,323	− 0,0148	66,427	
	11,95	100,464	66,511	− 0,0151	66,427	66,424
	24,19	99,847	66,321	− 0,0155	66,422	
	12,36	100,433	66,497	− 0,0149	66,419	

Mittel $\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t} = -0{,}0151$ bei 18,4° und $\varepsilon(8) = \pm 0{,}0003$.

$$\delta = \frac{0{,}0151}{66{,}4} = 0{,}000227 \pm 0{,}000005.$$

Versuch 5.

Zuckersorte 1 (s. Versuch 4). Zucker im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. 58 cm-Rohr. $p = 23{,}687$. $d_{17{,}47} = 1{,}09833$.

Datum	t	α_t	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{17{,}5}$	Mittel
10. 12. 96.	20,17	100,314	66,480		66,520	
	20,59	100,292	66,474		66,520	
	20,84	100,284	66,473		66,523	
	21,14	100,271	66,469		66,523	66,522
	21,32	100,258	66,464		66,521	
	21,52	100,252	66,464		66,524	
	21,67	100,253	66,468		66,530	
	21,76	100,230	66,454		66,517	
11. 12. 96.	14,09	100,604	66,565		66,514	
	24,70	100,085	66,418	− 0,0139	66,525	
	12,28	100,693	66,595	− 0,0143	66,517	66,519
	24,60	100,071	66,406	− 0,0153	66,512	
	12,45	100,699	66,601	− 0,0160	66,526	

Datum	t	α_t	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{17,5}$	Mittel
12. 12. 96.	13,06	100,688	66,604		66,538	
	24,68	100,096	66,425	— 0,0154	66,532	
	12,78	100,687	66,599	— 0,0146	66,529	66,532
	24,56	100,099	66,424	— 0,0149	66,529	
	12,08	100,724	66,613	— 0,0151	66,532	

Mittel $\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t} = -0{,}0149$ bei 18,7° und $\varepsilon(8) = \pm 0{,}0007$.

$$\delta = \frac{0{,}0149}{66{,}5} = 0{,}000224 \pm 0{,}000011.$$

Versuch 6.

Zuckersorte 1 b ist vom chemischen Laboratorium der Reichsanstalt aus Zuckersorte 1 (siehe Versuch 4) durch Umkrystallisieren in Wasser erhalten worden. Zucker im erhitzten Trockenschrank bei 100 bis 105° getrocknet. 58 cm-Rohr.

$p = 23{,}670.$ $d_{17,44} = 1{,}09825.$

Datum	t	α_t	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{17,5}$	Mittel
22. 1. 97.	10,53	99,606	65,902		65,801	
	24,56	98,936	65,705	— 0,0140	65,807	
	12,34	99,528	65,879	— 0,0142	65,804	65,803
	24,05	98,955	65,707	— 0,0147	65,802	
	12,15	99,535	65,880	— 0,0145	65,802	
23. 1. 97.	12,26	99,531	65,879		65,803	
	24,34	98,956	65,714	— 0,0137	65,813	
	12,10	99,560	65,896	— 0,0149	65,818	95,810
	24,25	98,953	65,710	— 0,0153	65,808	
	12,72	99,520	65,878	— 0,0146	65,809	

Mittel $\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t} = -0{,}0145$ bei 18,2° und $\varepsilon(8) = \pm 0{,}0005$.

$$\delta = \frac{0{,}0145}{65{,}8} = 0{,}000220 \pm 0{,}000008.$$

Versuch 7.

Zuckersorte 1 b (s. Versuch 6). Zucker im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. 58 cm-Rohr. $p = 23{,}653.$ $d_{17,41} = 1{,}09820.$

Datum	t	α_t	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{17,5}$	Mittel
20. 2. 97.	11,33	100,538	66,583		66,488	
	24,55	99,880	66,384	— 0,0151	66,493	
	11,65	100,524	66,579	— 0,0151	66,489	66,490
	24,58	99,888	66,390	— 0,0146	66,499	
	11,60	100,518	66,574	— 0,0142	66,483	

Datum	t	α	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{17,5}$	Mittel
22. 2. 97.	10,34	100,606	66,613		66,503	
	24,19	99,905	66,393	— 0,0159	66,496	
	11,21	100,567	66,600	— 0,0159	66,503	66,500
	24,34	99,894	66,389	— 0,0161	66,494	
	11,12	100,568	66,600	— 0,0160	66,502	

Mittel $\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t} = -0{,}0154$ bei 17,8° und $\varepsilon(8) = \pm 0{,}0007$.

$$\delta = \frac{0{,}0154}{66{,}5} = 0{,}000232 \pm 0{,}000011.$$

Versuch 8.

Zuckersorte 1a ist wie 1b (s. Versuch 6) dargestellt worden; nur ist 1a die erste, 1b die zweite Krystallfraktion des Zuckers. Zucker im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. 58 cm-Rohr. $p = 23{,}670$. $d_{17,51} = 1{,}09823$.

Datum	t	α_t	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{17,5}$	Mittel
30. 3. 97.	11,74	100,633	66,599		66,515	
	24,76	99,989	66,407	— 0,0147	66,512	
	12,14	100,604	66,585	— 0,0141	66,507	66,508
	24,57	99,996	66,407	— 0,0143	66,510	
	12,14	100,583	66,572	— 0,0133	66,494	
31. 3. 97.	11,63	100,648	66,607		66,522	
	24,61	99,996	66,408	— 0,0153	66,511	
	12,15	100,608	66,589	— 0,0145	66,511	66,513
	24,61	99,991	66,405	— 0,0148	66,508	
	11,98	100,618	66,592	— 0,0148	66,512	

Mittel $\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t} = -0{,}0145$ bei 18,3° und $\varepsilon(8) = \pm 0{,}0006$.

$$\delta = \frac{0{,}0145}{66{,}5} = 0{,}000218 \pm 0{,}000009.$$

Versuch 9.

Zuckersorte 1d ist im optischen Laboratorium durch Ausfällen mit Äthylalkohol aus einer 60%igen wässerigen Lösung der Zuckersorte 1 (siehe Versuch 4) erhalten worden. Zucker im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. 58 cm-Rohr.

$p = 23{,}694$. $d_{17,40} = 1{,}09828$.

Datum	t	α_t	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{17,5}$	Mittel
1. 5. 97.	20,69	100,324	66,480		66,524	
	20,82	100,316	66,477		66,522	
	20,94	100,308	66,474		66,521	66,522
	21,02	100,309	66,476		66,524	
	21,11	100,300	66,471		66,520	
	21,20	100,294	66,469		66,520	

Datum	t	a_t	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{17,5}$	Mittel
3. 5. 97.	25,16	100,091	66,415		66,520	
	13,00	100,684	66,583	— 0,0138	66,521	66,527
	24,55	100,138	66,433	— 0,0130	66,530	
	13,14	100,701	66,596	— 0,0143	66,536	

Mittel $\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t} = -0{,}0137$ bei 18,9°.

$\delta = \frac{0{,}0137}{66{,}5} = 0{,}000206 \pm 0{,}000011.$

Versuch 10.

Zuckersorte 3 ist ein auf Rat des Herrn Geheimrat Landolt von der Firma Klose in Berlin (Leipziger Strasse) bezogener Rübenzucker. Aschegehalt 0·03 % an Sulfat. Zucker im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. 58 cm-Rohr.

$p = 23{,}668.$ $d_{17,69} = 1{,}09818.$

Datum	t	a_t	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{17,5}$	Mittel
24. 9. 97.	20,14	100,325	66,543		66,581	
	20,35	100,323	66,546		66,587	
	20,49	100,298	66,532		66,575	66,579
	20,58	100,301	66,536		66,580	
	20,57	100,294	66,531		66,575	
	20,64	100,296	66,533		66,578	
27. 9. 97.	15,94	100,530	66,603		66,581	
	25,79	100,038	66,466	— 0,0139	66,585	66,585
	16,54	100,513	66,603	— 0,0148	66,589	

Mittel $\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t} = -0{,}0144$ bei 21,0°.

$\delta = \frac{0{,}0144}{66{,}6} = 0{,}000216 \pm 0{,}000009.$

Versuch 11.

Zuckersorte 3a ist im optischen Laboratorium durch Ausfällen mit Methylalkohol aus einer 60%igen wässerigen Lösung der Zuckersorte 3 (siehe Versuch 10) erhalten worden. Aschegehalt 0·008 % an Sulfat. Zucker im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. 50 cm-Rohr. $p = 23{,}688.$ $d_{20,00} = 1{,}09746.$

Datum	t	a_t	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{20}$	Mittel
13. 11. 99.	13,88	86,651	66,548		66,458	
	30,92	85,885	66,297	— 0,0147	66,458	66,461
	15,53	86,594	66,532	— 0,0153	66,466	
14. 11. 99.	14,22	86,654	66,556		66,471	
	31,03	85,909	66,318	— 0,0142	66,480	
	15,09	86,621	66,545	— 0,0142	66,473	66,475
	30,64	85,919	66,317	— 0,0147	66,473	
	15,47	86,610	66,543	— 0,0149	66,476	

Datum	t	α_t	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{20}$	Mittel
15. 11. 99.	16,41	86,558	66,520		66,467	
	31,20	85,903	66,317	— 0,0137	66,482	
	15,03	86,628	66,549	— 0,0143	66,476	66.477
	30,67	85,916	66,315	— 0,0150	66,472	
	15,48	86,623	66,553	— 0,0157	66,487	

Mittel $\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t} = -0{,}0147$ bei 23,0° und $\varepsilon(10) = \pm 0{,}0006$.

$$\delta = \frac{0{,}0147}{66{,}5} = 0{,}000221 \pm 0{,}000009.$$

Versuch 12.

Zuckersorte 13 ist ein durch Vermittelung des Herrn Prof. Herzfeld in Form eines Zuckerhutes bezogener Rübenzucker aus der Zuckerraffinerie Braunschweig. Zucker im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. 50 cm-Rohr.

$p = 23{,}695$. $d_{20,00} = 1{,}09762$.

Datum	t	α_t	$[\alpha]_t$	$\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$	$[\alpha]_{20}$	Mittel
30. 11. 99.	14,51	86,831	66,668		66,588	
	31,37	86,051	66,407	— 0,0155	66,573	
	15,45	86,774	66,641	— 0,0147	66,575	66,581
	31,13	86,068	66,416	— 0,0143	66,578	
	15,17	86,809	66,663	— 0,0155	66,592	
1. 12. 99.	14,44	86,844	66,677		66,596	
	31,29	86,078	66,426	— 0,0149	66,591	
	15,44	86,792	66,654	— 0,0144	66,587	66.589
	31,62	86,057	66,419	— 0,0145	66,589	
	15,28	86,790	66,651	— 0,0142	66,582	
2. 12. 99.	14,57	86,822	66,663		66,584	
	31,35	86,063	66,417	— 0,0147	66,583	
	15,15	86,785	66,644	— 0,0140	66,573	66,578
	31,02	86,072	66,416	— 0,0144	66,577	
	15,21	86,784	66,644	— 0,0144	66,574	

Mittel $\frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t} = -0{,}0146$ bei 23,2° und $\varepsilon(12) = \pm 0{,}0005$.

$$\delta = \frac{0{,}0146}{66{,}6} = 0{,}000219 \pm 0{,}000008.$$

Die Abweichungen der einzelnen auf 17·5° oder 20° reduzierten $[\alpha]$ vom Tagesmittel erreichen aus allen 12 Versuchen berechnet im Mittel nur die Grösse 0·003, d. i. 0·005 %.

Die gefundenen Versuchsresultate sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt, in welcher t das Mittel der unteren und oberen Beobachtungstemperatur bedeutet.

Versuch	δ	t	ε
1	0,000207	20,5	$\pm$ 0,000008
2	0,000202	20,1	0,000005
3	0,000217	20,0	0,000009
4	0,000227	18,4	0,000005
5	0,000224	18,7	0,000011
6	0,000220	18,2	0,000008
7	0,000232	17,8	0,000011
8	0,000218	18,3	0,000009
9	0,000206	18,9	0,000011
10	0,000216	21,0	0,000009
11	0,000221	23,0	0,000009
12	0,000219	23,2	0,000008
	Mittel 0,000217	19,8	$\varepsilon(12) = \pm 0{,}000009$

Der Temperaturkoëffizient der spezifischen Drehung des Zuckers bei 20° $\delta = 0{\cdot}000217$ ist demnach bis auf die Grösse $\pm 0{\cdot}000009$ als richtig anzusehen.

Ob man als Faktor von δ $[\alpha]_{17{\cdot}5}$ oder $[\alpha]_{20}$ einführen will, ist bei der geringen Veränderlichkeit gleichgültig.

12. Schlussresultat.

Für nahezu normale Zuckerlösungen (d. h. angenähert von der Konzentration $c = 26$) ist bei Temperaturen t zwischen 10 und 32°:

$$[\alpha]_t^D = \frac{100\,\alpha_t^D}{l_t\,p\,d_t} = \frac{100\,\alpha_t^D}{l_t\,c_t} = [\alpha]_{20}^D - [\alpha]_{20}^D\,0{\cdot}000217\,(t-20).$$

Über die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen. III[1]).

Von

W. Stortenbeker.

(Mit 10 Figuren im Text.)

Bei der Untersuchung von den Mischkrystallen aus Kupfer- und Zinksulfat war noch eine Erscheinung unerklärt geblieben, welche im zweiten Teile dieses Aufsatzes folgendermassen beschrieben wurde:

„Die monoklinen Pseudorhomboëder des Kupfer-Zinksulfats $(Cu.Zn)SO_4.7H_2O$, welche leicht in grossen und schönen Exemplaren erhalten werden können, sind anfangs ganz klar, werden aber beim Schütteln mit der Lösung, aus welcher sie entstanden sind, oder bei Temperaturerhöhung bald trübe, so dass es den Anschein hatte, als ob sie labil wären. Die Änderung scheint aber nicht weiter vorzugehen, die Krystalle behalten ihre Form, und die Trübung verschwindet allmählich. Die mikroskopische Untersuchung ergiebt, dass die Oberfläche der trübgewordenen Krystalle im Anfange rauh und angegriffen, nach einiger Zeit jedoch wieder glatt ist. Der Vorgang scheint dabei nach innen fortgeschritten zu sein, denn es zeigen sich der Oberfläche parallele, scheinbar sehr einschlussreiche, mehr oder weniger tiefgelegene Schichten. Die Zusammensetzung der Krystalle scheint sich dabei nicht weiter zu ändern, als dass ein Teil des Zinksulfats durch Kupfersulfat ersetzt wird. Der Kupfergehalt steigt allmählich ..... Auch die Zusammensetzung der mit den veränderten Krystallen im Gleichgewicht stehenden Lösung ist fast dieselbe geblieben, d. h. Zahl und Grösse der Krystalle bleibt ungefähr gleich."

Dieselbe Neigung zum Trübewerden war schon von Retgers an $(Fe.Cd)SO_4.7H_2O$[2]) und $(Mn.Cu)SO_4.7H_2O$[3]) beobachtet und als

[1]) I. Abhandlung: Diese Zeitschrift **17**, 643 (1895); II. Abhandlung: Diese Zeitschr. **22**, 60 (1897); vergl. auch Diese Zeitschr. **16**, 250 (1895).

[2]) Diese Zeitschr. **16**, 596 (1895).

[3]) Schriftliche Notiz in einem von Retgers gebrauchten Exemplar der „Beiträge XI".

Übergang in ein niederes Hydrat unter Wasserverlust gedeutet worden. Beide Mischungen sind ebenfalls monoklin, mit $(Zn.Cu)SO_4.7H_2O$ — also auch mit Eisenvitriol — isomorph. Meine Absicht war, dieselben zu bereiten und unter sich zu vergleichen.

Als ich aber in dieser Richtung einige orientierende Versuche anstellte und die Krystalle aus verschiedenen Lösungen analysierte, führte das Mangan-Kupfersulfat zu unerwarteten Ergebnissen, welche eine genauere Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse notwendig machten. Es sei mir deshalb gestattet, zuerst über die beiden obengenannten Mischungen etwas mitzuteilen.

Kadmiumsulfat—Ferrosulfat.

Retgers[1]) hat dieses Salzpaar untersucht und sowohl Mischungen mit $2^2/_3 H_2O$[2]) von der Form des Kadmiumvitriols, als mit $7H_2O$ von derjenigen des Eisenvitriols erhalten. Er fand für die Grenzen der stabilen Mischkrystalle:

Monoklines $(Cd.Fe)SO_4.2^2/_3 H_2O$	100 —99·8 Mol.-% *Cd*,
Monoklines $(Cd.Fe)SO_4.7H_2O$	44·4—0 Mol.-% *Cd*.

Meine Resultate weichen von denen von Retgers etwas ab, wahrscheinlich weil er zur Bestimmung der Grenzwerte oft nur diejenigen der beiden Arten von Krystallen zu analysieren pflegte, welche nebeneinander in derselben Lösung entstanden waren. Ich brauche nicht besonders zu betonen, dass man in dieser Weise Gefahr läuft, eine Lösung zu benutzen, welche in Bezug auf eine der beiden Arten übersättigt ist, namentlich wenn die andere Art schneller wächst. In hohem Grade ist dies hier der Fall — die Krystalle von der Form des Kadmiumvitriols brauchen, um dieselbe Grösse zu erhalten, fast ebenso viele Wochen, als die von der Form des Eisenvitriols Stunden.

Auf demselben Wege, wie bei Zink-Kupfersulfat[3]), erhielt ich die Grenzwerte:

	$(Cd.Fe)SO_4.2^2/_3 H_2O$	$(Cd.Fe)SO_4.7H_2O$
Lösung	100—79·8 Mol.-% *Cd*	79·8—0 Mol.-% *Cd*
Krystalle	100—99·1 „	36·6—0 „

Die Analysen der Lösungen und der dazugehörigen Krystalle führten ebenfalls wie früher zu den nachfolgenden Zahlen und Figuren (Fig. 1 und 2):

---

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 595 (1895).

[2]) Retgers schreibt $3H_2O$. Die Formel mit $2^2/_3 H_2O$ darf aber jetzt wohl als endgültig festgestellt betrachtet werden.

[3]) Diese Zeitschr. **22**, 66 (1897).

Lösung			Krystalle
Mol. *Cd* auf 100 Mol. H_2O	Mol. *Fe* auf 100 Mol. H_2O	Molekülprozente *Cd*	Molekülprozente *Cd*
		Krystalle mit $2^2/_3$ H_2O.	
6·57 [1])	0	100	100
4·98	1·26	79·8	99·1
		Krystalle mit $7\,H_2O$.	
4·98	1·26	79·8	36·6
		78·5	34·6
		44·6	11·1
		24·4	4·8
0	3·165	0	0

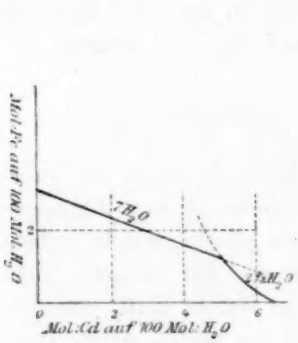


Fig. 1.

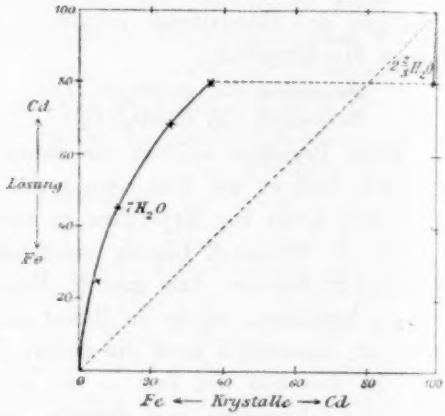


Fig. 2.

Der Ferrogehalt wurde mittels Chamäleonlösung bestimmt, der Kadmiumgehalt nach einer schon früher mitgeteilten elektrolytischen Methode [2]). Wegen der Oxydierbarkeit des Ferrosalzes war ich genötigt, die Lösungen mit ein wenig Schwefelsäure zu versetzen und in möglichst frischem Zustande zur Krystallisation zu bringen. Wenn dieselben nachher geschüttelt werden mussten, that ich Leuchtgas statt Luft in die Flaschen; in dieser Weise gelang es, die Menge des gebildeten Ferrisalzes auf etwa 1 % des totalen Eisens herabzudrücken, weshalb der dadurch hervorgebrachte Fehler zu vernachlässigen war.

[1]) Mylius und Funk (Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 824. 1897) fanden 6·62.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 409 (1898).

Mangansulfat—Kupfersulfat.

Auch diese Kombination ist von Retgers[1]) untersucht worden. Es gelang ihm, nachzuweisen, dass die scheinbar geschlossene isomorphe Mischungsreihe von triklinem $CuSO_4.5H_2O$ und $MnSO_4.5H_2O$ durch eine Reihe von monoklinen Krystallen $(Cu.Mn)SO_4.7H_2O$ unterbrochen ist: eine Thatsache, welche den früheren Beobachtern nicht aufgefallen war. Retgers fand für die Grenzen der stabilen Mischungen:

Triklines	$(Cu.Mn)SO_4.5H_2O$	100 – 90·8 und 2·11 – 0 Mol.-% *Cu*
Monoklines	$(Cu.Mn)SO_4.7H_2O$	37·8—4·92 Mol.-% *Cu*.

Deshalb hatte ich früher[2]) eine Skizze der Löslichkeitsverhältnisse für diesen Fall gemacht, unter Benutzung von Retgers Zahlen und von Linebargers und meinen eigenen Bestimmungen der Löslichkeit bei den reinen Salzen. Daraus schien fast mit Sicherheit hervorzugehen, dass in der isomorphen Reihe $(Mn.Cu)SO_4.5H_2O$ eine scharf ausgesprochene Lücke vorhanden war. Bei einer genaueren Untersuchung hat sich jedoch dieser Schluss — und natürlich auch die betreffende Figur — als nicht richtig herausgestellt.

Ich fand namentlich für die Grenzwerte bei 18°:

	$(Cu.Mn)SO_4.5H_2O$	$(Cu,Mn)SO_4.7H_2O$
Lösung:	100—15·9 und 10·27—0 Mol.-% *Cu*	15·9–10·27 Mol.-% *Cu*
Krystalle:	100—22·9 und 10·5 —0 „	23·5—16 „

und für die Zusammensetzung der koëxistierenden Lösungen und Krystalle, ebenfalls bei 18° (s. die Tabelle auf S. 112, auch Fig. 3, 4 und 5).

Über die Analyse noch folgendes:

Elektrolytische Kupferbestimmung in mit Schwefelsäure und Salpetersäure versetzter Lösung. Zur Manganbestimmung wurde das bei der Elektrolyse gebildete MnO_2 nach Zusatz von wenig Oxalsäure wieder gelöst, die Lösung eingedampft, die überschüssige Säure abgeraucht und das $MnSO_4$[3]) gewogen. In den kleinen triklinen Mischkrystallen (s. w. u.) wurden beide Elemente bestimmt; sonst in den Krystallen nur *Cu*.

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 581 (1895).

[2]) Diese Zeitschr. **17**, 648, Fig. 6 (1895).

[3]) Vergl. Gooch und Austin (Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 264). Statt des dort angegebenen doppelten Tiegels, habe ich mich einer (bedeckten) Platinschale bedient, welche über einen Argandbrenner mit Schornstein erhitzt wurde. Auch in dieser Weise ist es leicht, konstante und gut stimmende Zahlen zu erhalten, wenn man nur aus ein Paar Vorversuchen die richtige Stärke der Erhitzung kennt. Das zurückbleibende $MnSO_4$ war immer klar löslich und reagierte neutral.

Punkte der Fig. 3—5	Lösung		Krystalle	
	Mol. *Cu* auf 100 Mol. H_2O	Mol. *Mn* auf 100 Mol. H_2O	Molekulprozente *Cu*	Molekülprozente *Cu*
		Trikline Krystalle mit $5H_2O$.		
A	2·282	0	100	100
			90·5	99·3
	2·23	0·44	83·5	
			74·1	97·3
			57·7	95·1
			31	81·3
	1·54	3·76	29	
			26·1	70·4
	1·31	4·70	21·8	
			21·2	42·6
			20·0	34·4
F	1·06	5·58	15·9	22·9
			13·45[4])	15·2[4])
E	0·73	6·37	10·27	10·5[3])
			5·0	4·9
	0·34	7·03	4·60	
			2·31	2·15
B		7·375[1])	0	0
		Monokline Krystalle mit $7H_2O$.		
			20·0[4])	28·2[4])
F	1·06	5·58	15·9	23·5[3])
			13·45	20·8
E	0·73	6·37	10·27	16[3])
			4·60[4])	5·8[4])
D	0	±8[2])[4])	0	0

Zur näheren Betrachtung der Tabelle und der dazugehörigen Figg. 3 und 4 schreitend, bemerken wir zuerst, dass die Krystalle mit $5H_2O$, wenn wir vorläufig von der Unterbrechung durch Auftreten des Salzes mit $7H_2O$ absehen, eine geschlossene Mischungsreihe ohne Lücke zu bilden scheinen (*BEFA* der Figg.). Während aber sowohl $MnSO_4.5H_2O$ als $CuSO_4.5H_2O$ in grossen und gut entwickelten Krystallen erhalten werden können, fallen die Mischungen mit 10 und 95 Mol.% *Cu* schon viel kleiner aus, und diejenigen mit 20 und 90 Mol.% sind mikroskopisch klein. Die mittleren Mischungen endlich von etwa 25—85 Mol.% kommen niemals in einzelnen Krystallen, sondern

[1]) Linebarger fand 8·82 (Americ. Chem. Journ. **15**, 225; vergl. Diese Zeitschrift **17**, 648 (1895)).

[2]) Linebarger fand 7·39 (ibid.). [3]) Durch Interpolation erhalten.

[4]) Labil (Metastabil).

nur in mikroskopischen Krystallaggregaten, eigentümlichen federartigen Gebilden vor. Und obschon dies die Regel bei Mischungen, tritt es hier in so hohem Grade auf, dass Retgers die winzigen Kryställchen gar nicht beachtet zu haben scheint. Die Hauptursache des grossen Unterschiedes zwischen Retgers Zahlen und den meinigen wird aber erst später hervortreten.

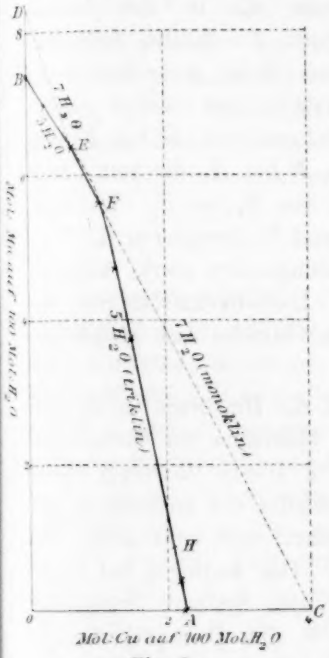


Fig. 3.

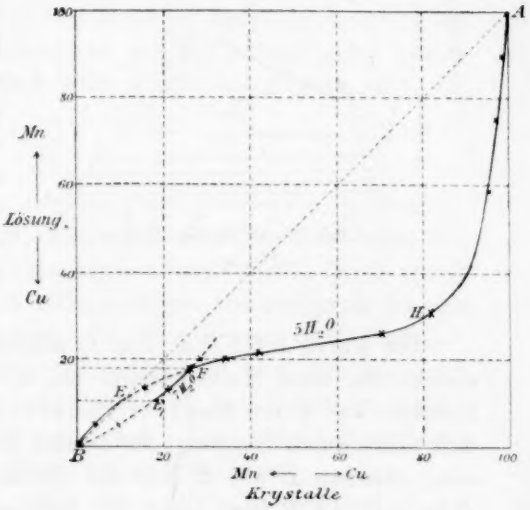


Fig. 4.

Auch jetzt bleibt es möglich, dass etwa in der Strecke FH (Fig. 4) eine Lücke vorhanden, dass also ein Teil von FH gerade und horizontal wäre; die Beobachtungen sind dort — wo die Krystalle so klein sind, und ihre Zusammensetzung sich so schnell ändert — nicht so genau, dass man sich ganz bestimmt darüber aussprechen könnte. Auf der anderen Seite wird diese Vermutung durch die Gestalt der korrespondierenden Strecke FH in Fig. 3 gar nicht bestätigt; es fehlt jede Andeutung eines Knicks in derselben. Vielmehr würde man den Knick in der (labilen) Krümmung EF von Fig. 3 suchen; dazu giebt jedoch das Stück EF von Fig. 4 wieder keine Veranlassung. Weil endlich die obengenannten federartigen Krystallaggregate niemals eine Spur von Inhomogenität zeigten, habe ich nicht weiter nach einer Unterbrechung in der Mischungsreihe gesucht.

Noch deutlicher treten diese Verhältnisse hervor in Figur 5, welche nach einer von Bakhuis Roozeboom vorgeschlagenen Methode entworfen ist und die feste sowie die flüssige Phase, durch Verbindungslinien verknüpft, enthält. In dieser Figur sind ebenso wie in den beiden vorigen die labilen (metastabilen) Teile gestrichelt. Die Krystalle mit $5H_2O$ treten stabil auf von B bis E und von F bis A, die mit $7H_2O$ nur von E_1 bis F_1. Zwischen K und L divergieren die Verbindungslinien stark, während die Löslichkeitsisotherme für diese Strecke fast gerade ist.

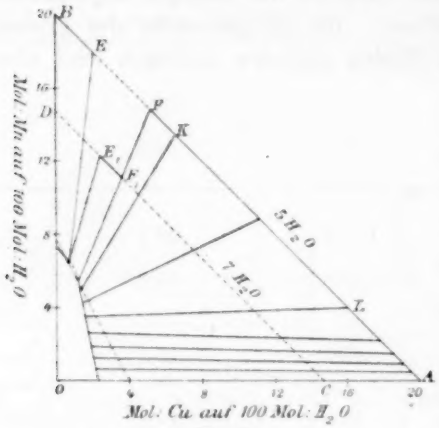


Fig. 5.

Die Kurve $BEFHA$ (Fig. 4) schneidet die Diagonale in E, entspricht also einer Mischungsreihe mit einem Maximum des osmotischen Druckes (Fall 2 von Bakhuis Roozeboom[1]). Dieses Maximum verrät sich nicht durch Steigung des totalen Salzgehalts der gesättigten Lösung zwischen B und E (wie die Tabelle lehrt) und wird auch, weil E so nahe an B liegt, wohl sehr flach sein. Das Analogon bei flüssigen Mischungen findet sich bekanntlich in dem System: Propylalkohol und Wasser, welches nach Konowalow[2]) eine Dampfspannungskurve mit einem Maximum giebt. Es ist dies der natürliche Übergang zwischen dem Fall von Äthylalkohol und Wasser: Spannungskurve steigend ohne Maximum, und von Butylalkohol und Wasser, welche nicht in allen Verhältnissen mischbar sind: Spannungskurve unterbrochen durch eine maximale, horizontale Strecke. So scheint mir auch der Fall von $(Mn. Cu)SO_4.5H_2O$ den natürlichen Übergang zu bilden zwischen denjenigen von zwei isomorphen Substanzen, welche in allen Verhältnissen mischbar sind, und welche eine Mischungsreihe mit einer Lücke liefern. Die Kleinheit der mittleren Krystalle deutet darauf hin, dass die Mischung, obwohl sie noch geschehen kann, nicht mehr glatt von statten geht — nur wenn man noch einen Schritt weiter thut, ist

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 522 (1891).
[2]) Wied. Ann. **14**, 34 (1881).

sie bloss bis zu bestimmten Grenzen möglich. Deshalb wage ich es zu behaupten, dass auch in einigen anderen Fällen, wo man eine Lücke zu finden gemeint hat, die Kleinheit der mittleren Krystalle die Beobachter irregeführt haben mag; so z. B. bei KH_2PO_4 und $(NH_4)H_2PO_4$, von welchen Retgers mitteilt, dass sich bei den mittleren Mischungen nur trübe, warzenförmige Aggregationen, niemals aber klare, grosse Krystalle bilden[1]). Andererseits sind oft Unterbrechungen in der Mischungsreihe gefunden bei Substanzen, für welche Isodimorphismus nachgewiesen oder wahrscheinlich ist, und dieselben haben eine andere Bedeutung als bei isomorphen Substanzen, wie ich früher betont habe[2]). In Summa sind also die Lücken wohl nicht so allgemein[3]), als man gewöhnlich annimmt.

Betrachten wir jetzt die Mischkrystalle mit $7\,H_2O$, so finden wir, dass dieselben bei 18° nur auf einer kleinen Strecke (EF, Fig. 3 und 4) stabil auftreten; es ist mir noch nicht gelungen, die Isotherme bis zum reinen $MnSO_4.7\,H_2O$ zu verfolgen. Die Bestimmung der Quadrupelpunkte E und F bereitete einige Schwierigkeiten, weil ihre Lage sich ungemein stark ändert mit der Temperatur, und man deshalb gezwungen ist, im Thermostat krystallisieren zu lassen. Eine nähere Betrachtung giebt über die Ursache dieser Erscheinung Aufschluss:

Bei niederer Temperatur (etwa unter 10°) ist bekanntlich das reine $MnSO_4.7\,H_2O$ die meist stabile Form und also weniger löslich als $MnSO_4.5\,H_2O$; die relative Löslichkeit der beiden Hydrate kann etwa durch a und b (Fig. 6) vorgestellt werden. Deshalb wird jetzt eine viel grössere Strecke des $(Mn.Cu)SO_4.7\,H_2O$ stabil sein, z. B. vom Punkte c bis zum reinen Mangansalz. Bei höherer Temperatur, etwa

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 554 (1889).

[2]) Diese Zeitschr. **17**, 644 (1895). Isodimorph sind wahrscheinlich $BeSO_4.4H_2O$ und $BeSeO_4.4H_2O$ (vergl. van't Hoff, Diese Zeitschr. **5**, 324. 1890) und vielleicht KCl und $(NH_4)Cl$ (Fock, Zeitschr. f. Kryst. **28**, 351. 1897), welche zwar nach Brauns (Neues Jahrb. f. Min. 1886 (1) 229) für isomorph gehalten werden, aber sowohl mit einander, als mit KJ, $(NH_4)J$ zwei Arten von Mischkrystallen liefern: Würfel von der Form des KCl und Skelette von derjenigen des $(NH_4)Cl$ (vgl. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **10**, 321. 1885; Krickmeyer, Diese Zeitschr. **21**, 71. 1896). Die ebenfalls von Fock (Diese Zeitschr. **12**, 657. 1893) bei $2KCl.CuCl_2.2H_2O$ und $2NH_4Cl.CuCl_2.2H_2O$ gefundene Lücke mag wohl auf einem Irrtum beruhen, wie man bemerkt, wenn man seine Resultate in Zeichnung bringt.

[3]) Auch Arzruni ist dieser Meinung (Physik. Chem. d. Kryst. S. 186).

23°, tritt die Löslichkeit des $MnSO_4.7\,H_2O$, noch mehr als bei 18°, gegen die des $MnSO_4.5\,H_2O$ zurück, so dass der stabile Teil der Mischkrystalle mit $7\,H_2O$ ganz verschwindet (Fig. 7). Die starke Verschiebung der Schnittpunkte ist nun ohne weiteres erklärlich.

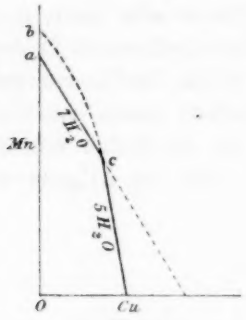


Fig. 6.

Fig. 7.

Anfangs nicht ohne Erstaunen, habe ich im Sommer beobachtet, dass Krystallisationen von $(Mn.Cu)SO_4.7\,H_2O$, die schon einige Wochen gestanden hatten und mithin offenbar stabil waren, ganz verschwanden und in Salz mit $5\,H_2O$ übergingen. Auf der anderen Seite hat Retgers das Gebiet des Hydrats mit $7\,H_2O$ soviel grösser und dasjenige des $(Mn.Cu)SO_4.5\,H_2O$ soviel kleiner gefunden als ich. Retgers hat aber vermutlich bei ziemlich niedriger Temperatur gearbeitet. Bei $(Mn.Fe)SO_4$[1]), das er unmittelbar vor $(Mn.Cu)SO_4$ untersucht zu haben scheint, teilt er zufällig mit, dass die Krystallisationen bei einer mittleren Temperatur von 10° stattfanden.

Die eigentümliche Form der Isotherme für $(Mn.Cu)SO_4.5\,H_2O$ in Fig. 4 ist Ursache, dass in F der stabile Teil der Mischungsreihe mit $5\,H_2O$ fast ohne Unterbrechung in demjenigen von $7\,H_2O$ übergeht[2]), und weiter dass in dem Quadrupelpunkte E Lösung und Krystalle mit $5\,H_2O$ ungefähr gleichviel Molekülprozente Kupfer enthalten.

Endlich haben wir, ausser den drei früher[3]) erwähnten Fällen, bei einem Salzpaar, das zwei Arten von Mischkrystallen liefern kann, noch einen vierten zu unterscheiden:

4. Die Löslichkeitsisothermen schneiden sich in zwei Punkten. mit $(Mn.Cu)SO_4$ als Beispiel.

---

[1]) Auch bei diesem Salzpaar wird voraussichtlich die starke Verschiebung von den Schnittpunkten der Löslichkeitsisothermen mit der Temperatur auftreten.

[2]) Der kleine Unterschied ist nicht gezeichnet.

[3]) Diese Zeitschr. **17**, 646 (1895).

Mischkrystalle mit $4\,H_2O$, von welchen in der Litteratur[1]) die Rede ist, habe ich niemals erhalten — und vermute, dass dieselben nur bei höherer Temperatur und mit geringem Kupfergehalt stabil sein werden. Bei 18° ist auch das reine $MnSO_4.5\,H_2O$ die meist bevorzugte Form.

Die Erscheinung des Trübewerdens fand sich hauptsächlich bei den monoklinen Mischkrystallen mit $7\,H_2O$, welche isomorph sind mit Eisenvitriol. Es mag also ein Wort über die betreffende Krystallform vorangehen.

Während die Eisenvitriolkrystalle ziemlich reich an Flächen sind, bestehen die Mischungen (Pseudorhomboëder) hauptsächlich, und oft ausschliesslich, aus Prisma und Basis, haben also die Form der Fig. 8.

Die flachen Ecken[2]) sind:

$\angle DEF = 80°\,25'$; $\angle EDG = 99°\,35'$;

$\angle FEB = \angle DEB = 100°\,51'$;

$\angle EBA = \angle EBC = 79°\,9'$.

Die körperlichen Ecken:

auf BE: $82°\,12'$; auf AD oder CF $97°\,48'$.

Die mittleren Auslöschungsrichtungen:

auf $DEFG$:DF und EG,

auf $ABED$ und $BCFE$: HJ und KL resp. MN und OL; HJ oder MN schliesst mit BE einen Winkel von $27°\,31'$ ein, OL oder KL also von $62°\,29'$.

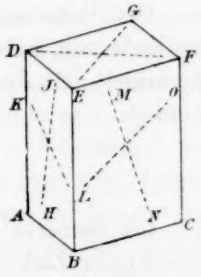


Fig. 8.

Bei den Krystallen von $(Fe.\,Cd)SO_4$ und $(Mn.\,Cu)SO_4$ ist meistens ein Paar Prismenflächen am stärksten entwickelt, bisweilen sind sie aber tafelförmig nach der Basis. Letzteres ist der Regel für $(Cu.\,Mn)SO_4$; wenigstens für die kupferreicheren von etwa 5 Mol.-% an. Bei den kupferärmeren sind wieder die Prismenflächen grösser, während die von etwa 5 Mol.-% den Übergang von der einen zur anderen Gruppe bilden und demnach einem Rhomboëder oft täuschend ähnlich aussehen.

Eine nähere Untersuchung ergab, dass das Trübewerden der Oberfläche und die Änderung der Zusammensetzung zwei gesonderte Erscheinungen sind. Beim $(Fe.Cd)SO_4$ tritt die erstere häufig auf, während es mir nicht gelungen ist, die letztere nachzuweisen — obwohl ich darauf, angesichts der Oxydierbarkeit des Ferrosalzes kein grosses

---

[1]) Pogg. Ann. **91**, 340 (1854).

[2]) Berechnet nach den Messungen an Eisenvitriol von v. Zepharovich (Wien. Akad. Ber. **79**, I, 183) und Erofejeff (ibid. **56**, II, 63).

Gewicht lege. Die Ursachen aber, welche die oberflächliche Trübung veranlassen (Temperaturerhöhung, Verdünnen der Lösung, Schütteln und damit parallel gehendes Aufheben der Übersättigung), sind alle solche, welche lösend auf die Krystalle einwirken, und es steht im Einklang mit Erfahrungen an anderen Körpern[1]), dass dann oft eine rauhe, trübe Oberfläche entsteht, welche aber beim späteren Fortwachsen der Krystalle wieder glatt wird — allerdings nicht ohne Spuren ihrer Existenz, in der Form einer an Einschlüssen reichen Schicht, zu hinterlassen.

Auch beim Abtrocknen dieser Krystalle muss Temperaturerhöhung vermieden werden. Die von $(Fe.Cd)SO_4.7\,H_2O$ und $(Zn.Cu)SO_4.7\,H_2O$ bleiben dann im trockenen Zustande klar und unverändert; die von $(Cu.Mn)SO_4.7\,H_2O$ allerdings nicht, sie werden ganz trübe und milchweiss — es könnte dies aber eine Folge der oben beschriebenen Stabilitätsänderung bei Temperaturerhöhung sein.

Die Änderung der Zusammensetzung, von welcher schon mehrmals die Rede war, habe ich auch beim Kupfer-Mangansulfat wiedergefunden. So erhielt ich die nachstehenden Zahlen für Krystalle aus derselben Lösung:

nach 1 Tage:	28·2	Mol.-% Kupfer
nach 10 Tagen:	29·4	„ „
nach 15 Tagen:	32	„ „

Ich bemerke noch ausdrücklich, dass die Änderung, ebenso wie beim Kupfer-Zinksulfat, keine Folge von derjenigen der Lösung sein kann, denn diese wird ärmer an Kupfer, weil die Krystalle reicher sind an dem genannten Element als die koëxistierende Lösung. Beim isothermen Austrocknen einer solchen Lösung würde man also successive kupferärmere Krystalle erwarten, während hier das Umgekehrte stattfindet. Die Steigung tritt auch ohne vorhergehende Trübung der Oberfläche auf — ein weiterer Beweis für die Unabhängigkeit der beiden Erscheinungen. Auch wird die Steigung nicht durch Temperaturänderungen hervorgerufen, welche meistenteils Ursache der Oberflächentrübung sind. Die Temperatur hat sogar einen merkwürdig geringen Einfluss auf die Zusammensetzung dieser Mischkrystalle. So fand ich für Krystalle aus derselben Lösung:

Kupfer-Zinksulfat.	Bei 16°:	17·6 Mol.-% Kupfer.
	„ 4°:	17·5 „ „
Kupfer-Mangansulfat	Bei 16°:	20·8 Mol.-% Kupfer.
	„ 2°:	20·3 „ „ [2])

[1]) Vergl. z. B. Retgers (Diese Zeitschr. **16**, 637. 1895).

[2]) Der vorher gefundene, grosse Einfluss der Temperatur auf die Art der sich absetzenden Krystalle wird dadurch natürlich keineswegs beeinträchtigt.

Zugleich wird aber die frühere Behauptung hinfällig, dass die Änderung der Oberfläche nach innen fortrücken und die Änderung der Zusammensetzung zur Folge haben würde. Vielmehr halte ich es jetzt für wahrscheinlich, dass die der Oberfläche parallelen, trüben Schichten, welche ich dann und wann wahrgenommen habe, nur die überwachsenen Spuren von Trübungen der Oberfläche sind. Denn die Krystalle nehmen, obwohl keine plötzlichen Änderungen eintreten, welche auf Umsetzungen deuten (vergl. den Anfang dieser Abhandlung), doch allmählich an Grösse zu, einmal weil die Lösungen lange Zeit übersättigt bleiben, andermal durch etwaige Verdunstung des Lösungsmittels.

Es bleibt also nichts anderes übrig, als die Hypothese, dass ein Krystall, welcher länger mit der Lösung in Berührung war und infolge dessen fortgewachsen ist, nur deshalb kupferreicher scheint, weil die äusseren Schichten mehr Kupfer enthalten als die inneren; und weiter, dass er aus konzentrischen Schichten besteht, welche um so kupferreicher sind, als die Fläche, auf welche sie sich abgesetzt haben, grösser ist. Es könnte dies vielleicht eine allgemeine, aber nur in günstigen Fällen wahrzunehmende Erscheinung bei Mischkrystallen sein.

Um die genannte Hypothese zu prüfen, sind die Mischungen von Kupfer und Zink wohl am geeignetsten, weil sie leicht in grossen Exemplaren erhalten werden können; weniger die von Kupfer und Mangan. Zuerst habe ich versucht, von einem derartigen Krystall die äussere Schicht zu lösen und gesondert zu analysieren — die Auflösung fand aber nicht regelmässig, d. h. nicht schichtweise statt. Auf zwei andere Weisen ist es mir jedoch gelungen:

1. Durch Vergleichung von einem grossen und einem kleinen Krystall (oder von mehreren derselben, wenn einer nicht zur Analyse ausreichte), welche ungefähr gleichzeitig in derselben Lösung entstanden waren. Wäre nun die äussere Schicht des grösseren kupferreicher als die innere, so musste die Analyse ein Plus an Kupfer zu Gunsten desselben liefern. Ich fand folgendes für $(Cu.Zn)SO_4.7H_2O$:

a.	ein grosser Krystall,	Gewicht 743·7 mg,	25·3	Mol.-% *Cu*
	kleine Krystalle,	„ 270·7 „ ,	23·3	„ „
b.	grosse Krystalle,	Gewicht 1137·3 mg,	21·7	Mol.-% *Cu*
	kleine „ ,	„ 287 „ ,	21	„ „

und für $(Cu.Mn)SO_4.7H_2O$:

ein grosser Krystall,	Gewicht 2409 mg,	26·2	Mol.-% *Cu*
kleine Krystalle,	„ 371·3 „ ,	25·5	„ „

Durch Abspalten der äusseren Teile von einem oder von mehreren grossen Individuen von $(Cu.Zn)SO_4.7H_2O$ und Vergleichen mit dem Kerne

derselben. Es ergaben:

	a. Ein Krystall	b. Drei grosse Krystalle	c. Drei Krystalle	
Gewicht:	522·8	11078·6	2037·8	Milligramme
Hülle:	26·6	26·3	28·2	Mol.-% Kupfer
Kern:	24·9	24·4	26·6	

Einige kleine Krystalle, welche gleichzeitig mit denjenigen sub c entstanden waren, enthielten 26·8 Mol.-% *Cu*:

Also in jedem Fall eine Abweichung in die erwartete Richtung.

Es ist daher möglich, dass die Zusammensetzung einer krystallisierten, festen Phase, welche an eine gegebene Lösung von zwei isomorphen Salzen grenzt und mit derselben im Gleichgewicht steht, nicht unabhängig ist von der Grösse (und Art?) der Krystallfläche. Zwei Mischkrystalle gleicher (mittleren) Zusammensetzung, aber ungleicher Grösse würden dann bloss annähernd als „nur hinsichtlich der Menge und Form verschieden" aufzufassen sein.

Vielleicht steht diese Annahme nicht ganz ohne Analogie da. Es sei hier ein Versuch mitgeteilt, um sie mit anderen Wahrnehmungen zu verknüpfen.

1. Nehmen wir zuerst ein einfaches Salz, in Berührung mit gesättigter Lösung. Die Oberflächenspannung an der Grenze fest (krystallisiert), flüssig strebt bekanntlich dahin, die Grenzfläche möglichst klein zu machen. Deshalb wachsen die grösseren Krystalle auf Kosten der kleineren. Es ist dies früher als eine Art: „Kampf ums Dasein" gedeutet worden: die kleineren würden bei Temperaturschwankungen leichter zu Grunde gehen als die grösseren. Wie das geschehen könnte, wenn die ersteren nicht ganz verschwinden, während die anderen bestehen bleiben, ist aber nicht recht deutlich. Die obige Erklärung ist daher mehr in der Übereinstimmung mit den Thatsachen.

Allein aus derselben folgt, dass die grösseren Krystalle mit einer etwas weniger gesättigten Lösung im Gleichgewicht sein, etwas weniger löslich sein müssen als die kleineren; denn diese lösen sich, während jene fortwachsen [1]).

2. Bei der Anwendung der Phasenregel auf dieses Gleichgewicht ist, wie oben schon angedeutet, die Möglichkeit oder sogar Wahrscheinlichkeit des sub 1 genannten Unterschieds ins Auge zu fassen. Wenden

[1]) Vergl. Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie und Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 939 und II, 2, 748, wo diese interessante Frage an der Hand einiger Veröffentlichungen von Curie, Lecocq de Boisbaudran u. s. w. besprochen wird. (Durch ein Versehen sind dort ein Paar Abhandlungen von Lecocq Gernez zugeschrieben.)

wir z. B. auf das System: krystallisiertes Salz, Salzlösung, die von van Ryn v. Alkemade[1]) gebrauchte Vorstellungsweise an, so wird bei gegebener Temperatur die Gibbssche Funktion ζ der Lösung etwa durch die Kurve (ζ k) (Fig. 9) dargestellt, wobei k die Anzahl der Wassermoleküle auf 1 Mol. (wasserfreies) Salz bedeutet. Ist nun A der Wert von ζ für die krystallisierte Substanz, d. h. für Krystalle einer gewissen, geringen Grösse, und deshalb B der Punkt, welcher eine Lösung vorstellt, die bei gegebener Temperatur damit koëxistieren kann, so wird die Lösung, welche in Bezug auf grössere Krystalle gesättigt ist, bei derselben Temperatur verdünnter sein und etwa durch C wiedergegeben werden.

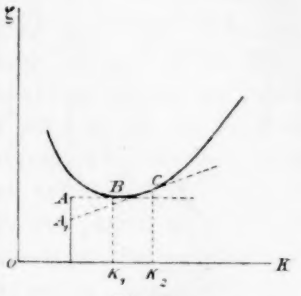


Fig. 9.

Daraus folgt aber, dass die Funktion ζ für die „grossen" Krystalle einen niedrigeren Wert haben muss, der mit A_1 angedeutet ist.

3. Wenden wir dieselbe Betrachtung auf das System: „Mischkrystalle, Lösung" (T konstant) an, so ergiebt sich folgendes:

van Ryn v. Alkemade wählt für drei Substanzen die Koordinaten φ, y und k, welche z. B. bei einem System, bestehend aus:

x Mol: $CuSO_4$ z Mol: $MnSO_4$ und 100 Mol: H_2O

die folgende Bedeutung haben:

$$k = \frac{100}{x+z} \text{ (Zahl der Wassermoleküle } \Big| \text{ auf 1 Mol: des wasserfreien Sulfats).}$$

$$y = \frac{x}{x+z} \text{ (Zahl der } CuSO_4\text{-Moleküle } \Big| \text{ auf 1 Mol: des wasserfreien Sulfats).}$$

In derselben Weise ist für $(Cu.Mn)SO_4 . 7\,H_2O$ mit 25 Mol.-% Kupfer:

$$k = 7, \quad y = 0{\cdot}25.$$

Die Funktion ζ einer wässerigen Lösung der beiden Sulfate wird als Funktion von y und k durch eine nach unten konvexe Fläche dargestellt; diejenige der Mischkrystalle durch eine Kurve, welche in eine der ζy-Fläche parallelen Ebene gelegen ist (z. B. für $(Cu \cdot Mn)SO_4 \cdot 7H_2O$ in der Ebene $k = 7$). Koëxistierende Phasen werden gefunden, indem man an einem bestimmten Punkt der Kurve für die feste Phase eine Tangente zieht und durch diese eine Tangentialebene an

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 289 (1893).

die Fläche der Lösungen legt. Der Berührungspunkt bezeichnet die mit den gegebenen festen koëxistierende, flüssige Phase.

Für unseren Zweck genügt eine Projektion auf die ζy-Ebene. Es sei in Fig. 10 S die Projektion der ζ-Kurve von $(Cu, Mn)SO_4 . 7\,H_2O$, welche, wie gesagt, der ζy-Ebene parallel ist, L die Projektion der ζ-Kurve für die bei der gegebenen Temperatur damit koëxistierenden Lösungen, also die durch die obengenannten Berührungspunkte erzeugte Linie, welche, weil $k = +25$, wenn $y = 1$ und $k = \pm 13$, wenn $y = 0$ der ζy-Ebene nicht parallel ist. Die Verbindungslinien haben die in der Fig. angegebene Richtung, wenn wir voraussetzen, dass, ebenso wie in dem bekannten Teile, der Kupfergehalt der Krystalle im unbekannten labilen Teile grösser ist, als derjenige der Lösung.

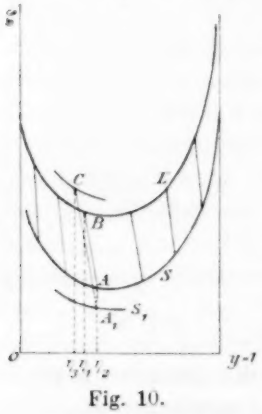


Fig. 10.

Betrachten wir nun eine dieser Linien, z. B. AB, und nehmen wieder an, dass S für die „kleinen" Krystalle gültig ist, so wird nach 2 (vergl. Fig. 9) die ζy-Kurve der grossen Krystalle unterhalb S, z. B. in S_1, gelegen sein, und die Projektionen der Berührungspunkte mit der Fläche werden sich nach oben verschieben, wenigstens wenn wir annehmen, dass bei den kleinen Differenzen, um welche es sich hier handelt, keine wesentlichen Änderungen in den Krümmungen von L und S auftreten.

Während also mit den „kleinen" Krystallen A von der Zusammensetzung $y = \eta_2$ eine Lösung $y = \eta_1$ $(\eta_1 < \eta_2)$ im Gleichgewicht steht, ist die mit den „grossen" Krystallen A_1 von derselben Zusammensetzung $y = \eta_2$, koëxistierende Lösung nicht nur verdünnter, sondern hat auch einen anderen — und, wie aus der Figur hervorgeht, wahrscheinlich einen kleineren — Kupfergehalt η_3, auf 1 Mol. der festen Substanz berechnet.

4. Mithin werden, wenn dies richtig, die aus derselben Kupfer-Manganlösung sich bildenden Krystalle, wenn wir von der Änderung des Verhältnisses Cu/Mn durch deren Ausscheidung absehen, solange sie klein sind, kupferärmer, nachdem sie gross geworden sind, kupferreicher sein müssen — wie die Erfahrung lehrt. Und es lässt sich voraussetzen, dass die betreffende Erscheinung in grösserem oder geringerem Masse bei allen Mischkrystallen auftreten wird.

Schliesslich ist noch eine eigentümliche optische Erscheinung zu erwähnen, welche ebenfalls bei $(Cu,Mn)SO_4 . 7\,H_2O$ und $(Cu.Zn)SO_4 . 7\,H_2O$ auftritt. Betrachtet man nämlich einen nach der Basis tafelförmigen Krystall zwischen gekreuzten Nicols unter dem Mikroskop, so zeigen viele Exemplare dem Umkreis parallele, also viereckige farbige Streifen, deren Farbe abwechselnd grünlich und blassviolett oder -violettrot ist und desto stärker wird, als die Auslöschung sich ihrem Maximum nähert. Beim Überschreiten des Maximums ändern sich die Farben plötzlich und gehen fast in die Komplementärfarben über. Es ist, als bestände der Krystall (vergl. Fig. 8) aus einem meistens nicht genau in der Mitte gelegenen prismatischen Kerne, auf welchen die später geformte Substanz sich schichtenweise abgelagert hat. Die Schichten treten jedoch nicht überall gleich deutlich hervor, sind auch oft an einzelnen Stellen unterbrochen. Möglich ist es jedenfalls, dass diese Erscheinung in Verbindung steht mit dem oben erwähnten Unterschiede in der Zusammensetzung zwischen den inneren und äusseren Teilen desselben Krystalls.

Haag, im März 1900.

Referate.

1. Über den Durchgang von Argon durch dünne Kautschuckhäutchen von Lord Rayleigh (Phil. Mag. (5) **49**, 220—221. 1900). Argon durchdringt die dünne Wand eines Kautschuckballons etwas leichter als Stickstoff, derart dass in der hindurchdiffundierten atmosphärischen Luft das Verhältnis der Argon- zur Stickstoffmenge etwa um die Hälfte grösser ist als in der freien Atmosphäre. Der Unterschied ist danach zu gering, als dass der Vorgang zur Gewinnung von Argon aus der Luft benutzt werden könnte. *Wiedeburg.*

---

2. Ein Versuch zur Hypothese der elektrolytischen Leitung in Geissler-Röhren von H. Morris-Airey (Ann. d. Physik (4) **1**, S. 466—467. 1900, auch Phil. Mag. (5) **49**, 307—309. 1900). Hat man in einer Geisslerröhre Wasserstoff mit etwas Chlor gemengt, so tritt das Chlorspektrum immer nur an der jeweiligen Anode auf; J. J. Thomson schloss daraus, dass das Chlor dorthin durch elektrolytische Konvektion geschafft werde. Verf. prüfte diese Meinung, indem er zwei an einander geschmolzene Geisslerröhren verwendet: Zeigte sich beim Durchgang der Entladungen das Chlor nur an der einen, als Anode dienenden Elektrode der einen Röhre, so wurden die beiden Röhren voneinander abgeschmolzen und einzeln untersucht. Es trat dann auch in der anderen Röhre das Chlorspektrum in gleicher Helligkeit auf. Auf eine Konvektion kann man also aus dem Thomsonschen Versuch nicht schliessen; vermutlich ist das Auftreten des Spektrums nur an der Anode durch die Verschiedenheit der Temperatur an den beiden Elektroden bedingt. *Wiedeburg.*

---

3. Elektromotorische Kraft des Clark- und Westonelements von W. Marek (Ann. d. Physik (4) **1**, 617—620. 1900). Es werden Tabellen mitgeteilt, aus denen man den Wert der elektromotorischen Kraft des Clark- und des Westonnormalelements für die Temperaturen zwischen 0 und 30° (*H*-Thermometerskala) von Zehntel zu Zehntel Grad mit einer Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}006\%$ direkt in internationalen Volt entnehmen kann. Zu Grunde gelegt sind die Angaben der physikalisch-technischen Reichsanstalt (**27**, 673). *Wiedeburg.*

---

4. Die Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffsuperoxyds von H. T. Calvert (Ann. d. Physik (4) **1**, 483—485. 1900). Es wurde eine wässerige Wasserstoffsuperoxydlösung von 45·9 g H_2O_2 in 100 ccm Lösung (durch Einengen einer verdünnteren auf dem Wasserbad bei 30—50 mm Druck) hergestellt und für diese bestimmt: das elektrische Leitvermögen zu $11{\cdot}10^{-8}$ bezogen auf *Hg*, die Dichte zu 1·144 bei 18°, endlich nach der Drudeschen Methode (**23**, 267) mit Drahtwellen von 75 cm Länge von Drude selbst die Dielektrizitätskonstante bei

18° zu 84·7, wobei sich die Absorption durchaus normal, d. h. der Leitfähigkeit entsprechend zeigte. Daraus berechnet sich auf Grund der Mischungsregel nach Volumprozenten die Dielektrizitätskonstante des reinen H_2O_2 zu 92·8, also wesentlich grösser als für Wasser (81); sowohl dieser hohe Wert als das Fehlen anomaler Absorption stützt die Annahmen Brühls über die Konstitution des H_2O_2: keine Hydroxylgruppen, disponible Valenz. *Wiedeburg.*

---

5. Über Wirkungen des ultravioletten Lichtes auf gasförmige Körper von P. Lenard (Ann. d. Physik (4) **1**, 486—507. 1900). Von den elektrischen Entladungsfunken zwischen Metallspitzen, namentlich Aluminium, ferner auch vom elektrischen Lichtbogen gehen, wie Verf. zeigt, Strahlen aus, die auf manche Gase, von denen sie absorbiert werden (Luft, O_2, CO_2), eine spezifische Wirkung ausüben gleicher Art, wie die Kathoden-, Röntgen- und Becquerelstrahlen: sie machen das durchstrahlte Gas fähig, einen Dampfstrahl zu kondensieren und positiv oder negativ elektrisch geladene Körper zu entladen, und zwar bleibt diese Fähigkeit noch eine Weile erhalten, nachdem die Gase der Strahlenwirkung entzogen sind. Durch die nähere Untersuchung ergiebt sich, dass es ultraviolette Strahlen sind von einer Wellenlänge gleich 190 bis 160 $\mu\mu$, also aus dem Anfang desjenigen Spektralbereiches, der schon in der Luft stark absorbiert wird und von V. Schumann mit dem Vakuum-Spektrographen untersucht ist. Diese stehen also hinsichtlich dieser Wirkung auf Gase den genannten anderen Strahlenarten nahe. In der üblichen Weise deutet man die Wirkung als eine Ionisation des Gases, wobei die Ionen die Leitfähigkeit bedingen und als Kondensationskerne dienen. In Luft erzeugen die Strahlen auch eine starke Ozonbildung. *Wiedeburg.*

---

6. Zur Elektronentheorie der Metalle: 1. Teil von P. Drude (Ann der Physik (4) **1**, 566—613. 1900). Im Anschluss an die Vorstellungen von W. Weber und von Giese denkt sich Verf. die elektrischen Eigenschaften der Metalle bedingt durch die Anwesenheit kleiner elektrischer Teilchen in ihnen, die als Elektronen oder elektrische Kerne bezeichnet werden. Sie sollen keine Masse besitzen, wohl aber kommt ihnen infolge ihrer elektromagnetischen Eigenschaften bei ihrer Bewegung elektrische Trägheit und eine daraus zu berechnende scheinbare Masse zu. Im allgemeinen sind mehrere Gattungen solcher Kerne vorhanden, deren Ladungen positive oder negative Multipla des elektrischen Elementarquantums sind. Die kinetische Energie ihrer Bewegung wird wie in der Gastheorie proportional zur absoluten Temperatur gesetzt, wobei der Proportionalitätsfaktor berechnet wird unter Annahme der von Loschmidt gegebenen Zahl der Gasmoleküle im ccm. Indem dann die sich bewegenden und unter einander sich stossenden Elektronen ganz nach den Anschauungen der kinetischen Gastheorie behandelt werden, lassen sich Ausdrücke aufstellen für die Wärme- und Elektrizitätsleitung, wobei unter den einfachsten Annahmen sich Gültigkeit des Wiedemann-Franzschen Gesetzes ergiebt. Dessen universelle Konstante berechnet sich aus der Loschmidtschen Zahl und dem namentlich von J. J. Thomson ermittelten elektrischen Elementarquantum. Aus der Annahme, dass die Zahl der Elektronen sich mit der Temperatur ändert, lassen sich ferner die thermoelektrischen Erscheinungen mit ihren — von W. Thomsons Formeln ab-

weichenden — Gesetzmässigkeiten herleiten. Weitere Rechnungen ergeben die Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei Metallen und unter entsprechender Ausdehnung der Betrachtungen auf Elektrolyte, wo die Elektronen an Masse gebunden sind, die Potentialdifferenz zwischen verschieden konzentrierten Lösungen eines Elektrolyten in Übereinstimmung mit der Nernstschen Formel. Endlich werden noch die Thermokräfte in Elektrolyten und die Potentialdifferenzen von Metallen gegen Elektrolyte behandelt. In Betreff der Einzelheiten der inhaltreichen Abhandlung, die in ihren ferneren Teilen die galvano- und thermomagnetischen sowie die optischen Eigenschaften der Metalle behandeln soll, sei auf das Original verwiesen. *Wiedeburg.*

---

7. Ein von Thoriumverbindungen ausgestrahlter radioaktiver Stoff von E. Rutherford (Phil. Mag. (5) **49**, 1—14. 1900). **Radioaktivität erzeugt in Stoffen durch die Wirkung von Thoriumverbindungen** von dems. (ebenda 161—192). Gewisse Beobachtungen an radioaktiven Thoriumverbindungen erklärt Verfasser durch die Annahme, dass von diesen, namentlich dem Oxyd, neben den Becquerelstrahlen auch materielle Partikelchen ausgehen, die gleichfalls das umgebende Gas leitend machen, dabei dünne Metall- und dicke Papierschichten zu durchdringen vermögen. Sie sind als elektrisch neutral anzusehen. Diese „Emanation" wächst mit der Dicke der ausstrahlenden Schicht; ihre Natur (Staub, Dampf?) konnte noch nicht aufgeklärt werden.

Weitere Versuche zeigen, dass alle möglichen festen Stoffe in der Nähe von Thoriumverbindungen durch deren Einfluss selbst radioaktiv werden, d. h. — unabhängig von ihrer Natur und nur an ihrer Oberfläche — die Fähigkeit erlangen, für geraume Zeit (mehrere Tage lang) mit abnehmender Stärke selbst Becquerelstrahlen auszusenden. Soll ein elektrisch geladener Körper radioaktiv werden, so muss seine Ladung negativ sein; man kann so die „induzierte" Radioaktivität auf einen bestimmten Körper konzentrieren. Sie ist augenscheinlich durch die oben erwähnte „Emanation" der Thoriumverbindungen bedingt, eine Gewichtszunahme konnte an den radioaktiv gemachten Körpern aber nicht nachgewiesen werden. Die Radioaktivität eines Platindrahtes wurde nicht beeinflusst, wenn man ihn in eine Flamme, in heisses oder kaltes Wasser oder Salpetersäure brachte; dagegen wurde sie durch Salzsäure und Schwefelsäure schnell zerstört, wobei sich dann der Rückstand der verdampften Säurelösungen aktiv zeigte. Wie man sich das Entstehen dieser induzierten Radioaktivität zu denken hat, ob etwa direkt durch die Emanation oder durch die von ihr im Gas erzeugten positiven Ionen, die sich nun insbesondere zu negativ geladenen Körpern bewegen, ist noch unklar. — Ähnliche Erscheinungen, wie hier an Thorium, sind kürzlich von Curie und Becquerel an Radium- und Poloniumpräparaten beobachtet worden.
Wiedeburg.

---

8. Kontaktelektrizität von F. S. Spiers (Philos. Magaz. (5) **49**, 70—90. 1900). Verf. beschreibt ausführlich seine Bemühungen, die Rolle klarzustellen, die bei der Messung der „Kontaktpotentialdifferenz" zwischen zwei Metallen (Platin mit Zink, Aluminium, Eisen) das umgebende Gas spielt, insbesondere die den Metalloberflächen fest anhaftenden Luftschichten. Er suchte diese durch starke Erhitzung im Vakuum zu beseitigen. Mit Zink misslangen die Versuche wegen dessen Flüchtigkeit; bei Aluminium zeigte sich, dass, wenn der Apparat

auch mehrmals mit reinem trockenen Wasserstoff ausgespült und dann unter Erwärmen der Druck auf 10^{-4} mm *Hg* erniedrigt war, doch offenbar noch Spuren von Sauerstoff zurückblieben, die merklichen Einfluss auf die Potentialdifferenz hatten, denn nach stärkerer Erwärmung und folgender Abkühlung war diese wesentlich geändert. Für die Kombination Platin-Eisen gelang es anscheinend, durch starke Behandlung mit Wasserstoff, die adsorbierten Luftschichten zu entfernen und durch solche von Wasserstoff zu ersetzen. Die Potentialdifferenz *Fe/Pt*, ursprünglich + 0·37 Volt, betrug dann — 0·60 Volt, sie stieg nur langsam wieder zu positiven Werten an, wenn Luft eingelassen wurde. Offenbar erfolgte die Wiederherstellung einer Luftschicht an Stelle der Wasserstoffschicht gleichfalls nur schwierig. Diese Erscheinungen sprechen also sehr zu Gunsten der elektrolytischen Theorie des Kontaktpotentials. *Wiedeburg.*

---

9. **Bestimmung einiger Magnetisierungszahlen** von St. Meyer (Ann. d. Physik (4) **1**, 664—667. 1900). **Über Atommagnetismus und Molekularmagnetismus** von demselben (ebenda 668—672). Nach der schon zu zahlreichen Messungen benutzten Methode der Äquilibrierung der magnetischen Zugkraft (**30**, 719) wurde für mehrere Vanadiumchloridlösungen verschiedener Konzentration die Suszeptibilität bestimmt, sie ergab sich sehr genau proportional der Anzahl g- Mol. im Liter; für die molekulare Suszeptibilität von VCl_3 berechnet sich $k = +1{\cdot}25.10^{-6}$. Dieser Wert reiht sich den anderen, früher für die Elemente der Eisengruppe erhaltenen derart an, dass angenähert:

$$V:Ni:Cr:Fe''':Co:Fe'':Mn = {}^1/_2:2:2{}^1/_2:3:4:5:6$$

vgl. G. Jäger und St. Meyer **26**, 366 und **29**, 185).

Ferner sind einige nachträgliche Bestimmungen an Gadoliniumoxyd und Samariumsulfat gegeben; vermutlich enthalten beide noch einen dritten stark magnetischen Körper.

Spezielle Untersuchungen an verschiedenen sehr reinen Kupferverbindungen sollten endlich den zweifelhaften magnetischen Charakter dieses Elements klarstellen. Der Satz von G. Wiedemann, dass seine Oxydulverbindungen diamagnetisch, seine Oxydverbindungen paramagnetisch seien (vgl. Königsberger **33**) lässt sich danach nicht aufrecht erhalten, denn *CuO* und Cu_2O sind beide paramagnetisch, *CuS* und Cu_2S beide diamagnetisch: Dagegen zeigt sich, dass überall da, wo bei der Bildung einer solchen Verbindung Volumenkontraktion eintritt, der Molekularmagnetismus der Verbindung gegenüber der Summe der Atommagnetismen der Elemente (*Cu* selbst diamagnetisch) eine Änderung zeigt im Sinne einer Abnahme des Diamagnetismus, ev. Übergang in Paramagnetismus; bei Volumendilatation steigt der Diamagnetismus. Angenähert additives Verhalten der Volumina bedingt auch solches der Magnetismen; nur in derartigen Fällen ist also ein Rückschluss aus dem Magnetismus einer Verbindung auf den eines Bestandteils sicher. *Wiedeburg.*

---

10. **Störungen am kritischen Punkt von reinen Flüssigkeiten und Mischungen** von R. von Hirsch (Ann. d. Physik (4) **1**, 655—663. 1900). Es werden die Punkte besprochen, in denen das Verhalten eines Körpers bei seiner Annäherung an den kritischen Zustand abweicht von dem der einfachen van der Waalsschen Theorie entsprechenden. Bekanntlich hat hier die Schwere einen wesentlichen Ein-

fluss, indem sie merkliche Dichteunterschiede in der Rohrfüllung erzeugt; diese werden noch verstärkt dadurch, dass die Herstellung des Gleichgewichts durch Verdampfung und Diffusion von der Trennungsfläche aus nur langsam und verzögert erfolgt (Gouy **11,** 280, Kuenen **24,** 667). Indem man das Bild eines hinter der Versuchsröhre aufgestellten Glühlampenfadens beobachtet, kann man die Erscheinungen im einzelnen verfolgen (Wandern, Erscheinen, Verschwinden des Meniskus) und durch Berücksichtigung der störenden Einflüsse die kritische Temperatur ziemlich gut bestimmen; für Äther fand sich 194·7°. *Wiedeburg.*

---

11. Bestimmung der Volumenänderung von Rubidium beim Schmelzen von M. Eckardt (Ann. d. Physik (4) **1,** 790—792. 1900). In derselben Weise wie M. Töpler (**16,** 568), nur mit viel grösserer Stoffmenge (5½ g.) hat Verf. die Volumenänderung des bei 37·8° schmelzenden Rubidiums bestimmt und zu + 0·01657 ccm für 1 g. *Rb* gefunden (Töpler fand 0·014); für Cäsium fand sich gelegentlich anderer Bestimmungen + 0·01393 ccm für 1 g. *Cs.* *Wiedeburg.*

---

12. Über den elektrischen Lichtbogen zwischen Metallelektroden in Stickstoff und Wasserstoff von L. Arons (Ann. d. Physik (4) **1,** 700—718. 1900). Aus den Ergebnissen der mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpften Versuche sei erwähnt der Nachweis, dass sich beim Lichtbogen zwischen *Al*- und *Mg*-Elektroden in *N* das betreffende Metallnitrid bildet; die chemischen Beziehungen zwischen Metall und *N* scheinen bei der Bildung des Lichtbogens eine wesentliche Rolle zu spielen; ob entsprechendes auch für den Bogen in *H* gilt, wo z. B. *Cu* und *Al* die in *N* sehr schöne Bogen lieferten, fast ganz versagten, lässt sich bei der geringen Kenntnis von den Metallhydrüren noch nicht sagen; allgemein tritt eine Bildung schwarzen Metallstaubes ein. *Wiedeburg.*

---

13. Eine selbstthätige Sprengelsche Quecksilberluftpumpe von W. Donle (Zeitschr. f. Instrumentenk. **20,** 78—82. 1900). Bei der hier beschriebenen sehr einfachen Pumpe tritt jede aus dem 1·1 m langen Sprengelschen Fallrohr in das untere Sammelgefäss gelangte kleine Quecksilbermenge in ein hier seitlich angesetztes, etwa 2 mm weites vertikales Hubrohr über, durch das man mit einer Wasserstrahlpumpe einen kräftigen Strom trockner Luft hindurchsaugt; da hierdurch das Quecksilber beim Eintritt in sehr kleine Tröpfchen zerrissen und die entstandene Quecksilberwolke auf über 1·5 m emporgesaugt wird, so kann es direkt wieder in das obere Zulaufgefäss zurückgeführt, und so ein selbstthätiges Weiterarbeiten der Pumpe erreicht werden. *Wiedeburg.*

---

14. Neue Analysator- oder Messvorrichtungen für Saccharimeter von F. F. Martens (Zeitschr. f. Instrumentenk. **20,** 82—85. 1900). Angaben über neue Quarzkeilkompensatoren, spannungsfreie Keilbefestigung und mehrere Analysatorkonstruktionen mit verschieden grossem Messbereich. *Wiedeburg.*

Über die Geschwindigkeit der Bildung der Olefine aus den aliphatischen Jodüren.

Von

S. Brussoff.

(Mitgeteilt von **N. Menschutkin.**)

(Mit 5 Figuren im Text.)

Die Bildung der Olefine aus den aliphatischen Jodüren bei der Einwirkung alkoholischen Ätzkalis ist eine der gebräuchlichsten Reaktionen der Darstellung der Olefine. Quantitativ war diese Reaktion zuerst von W. Timofejeff untersucht[1]): jedoch sind die Resultate dieser Arbeit nur als eine kurze Notiz von wenigen Zeilen in den Protokollen der der VII. russischen Naturforscherversammlung zu Odessa erschienen. Die Arbeiten von Hecht mit Conrad und Brückner[2]) berühren andererseits die Bildung der Äther bei der Einwirkung des Natriumalkoholats auf die Jodüre. In der Arbeit von M. Wildermann und S. Aisinmann: Über die Geschwindigkeit der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe[3]), ermitteln die Autoren den Gang nur durch Titrierung des restierenden überschüssigen alkoholischen Ätzkalis, was ungenügend ist, um die Abspaltung von Halogenwasserstoff, sowie die Bildung des Äthers zu bebestimmen. Aus dieser Zusammenstellung der bezüglichen Litteratur ersieht man, dass zur Zeit keine Geschwindigkeitsbestimmungen der Bildung der Olefine bekannt sind. Auf Vorschlag des Herrn Prof. N. Menschutkin habe ich die Einwirkung des alkoholischen Ätzkalis auf die aliphatischen Jodüre untersucht in Rücksicht auf die Geschwindigkeit der Olefinbildung und deren Beziehung zur Struktur der Kohlenstoffkette der Jodüre.

I.

Die Methode. Die Einwirkung des alkoholischen Ätzkalis auf die aliphatischen Halogenverbindungen erfolgt nach zwei Richtungen: 1. bei Abspaltung von Halogenwasserstoff erfolgt die Bildung des Olefins z. B.

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **15**, 377.

[2]) Diese Zeitschr. **3**, 450 (1889); **4**, 273 (1889); **5**, 289 (1890).

[3]) Diese Zeitschr. **8**, 661 (1891).

$$C_nH_{1n+1}J + KOH = C_nH_{2n} + KJ + H_2O.$$

2. das Halogenatom wird durch den Alkoholrest ersetzt, und es entstehen Äther, z. B.

$$C_nH_{2n+2}J + KOH + C_2H_6O = C_nH_{2n+1}.OC_2H_5 + KJ + H_2O$$

Um quantitativ die beiden Vorgänge messen zu können, war der Versuch nur mit den einfachsten Halogenverbindungen, welche gasförmige Olefine geben, ausgeführt. Diese letzteren wurden in graduierten Cylindern aufgefangen, ihr Volum gemessen, sowie die Zeit notiert, welche zur Entwickelung von je 20 ccm nötig ist. Die gebildete Äthermenge wurde aus der Quantität Ätzkalis, die in die Reaktion eintrat, ermittelt. Diese Betrachtungen waren massgebend bei der Zusammenstellung des Apparats.

Der Apparat bestand zunächst aus einem sehr breiten Reagensglase, das als Kochgefäss für das siedende Benzol diente. Vermittelst eines seitlich angebrachten Tubulus, war das Kochgefäss mit dem ersten Kühler verbunden, in welchem die Benzoldämpfe sich verdichteten und in das Kochgefäss zurückflossen. Das Kochgefäss ist mit einem Kork verschlossen, in dessen Mitte ein kleineres Reagensglas befestigt wurde, das als Reaktionsgefäss diente und mit einem zweiten Kühler versehen war, welcher mit einem Messcylinder verbunden war zum Sammeln der Olefine über dem Wasser.

Die chemischen Bedingungen für die Bildung der Olefine werden möglichst einfach gewählt. Käufliches, durch Alkohol gereinigtes Ätzkali wurde in 96grädigem Alkohol in solcher Quantität gelöst, dass die Lösung ungefähr zweifach normal war. Der Titer des alkoholischen Kalis wurde, wie gewöhnlich, in Gegenwart von Phenalphtalin bestimmt. Für jeden Versuch wurde die doppelte, theoretisch zur vollständigen Zersetzung des Jodür nötige Menge Ätzkali aus einer in $^1/_{50}$ ccm geteilten Bürette in das Reaktionsgefäss abgemessen. Das Bromür oder das Jodür wurde in solcher Quantität abgewogen, dass, wenn die Reaktion des alkoholischen Kalis unter Bildung des Olefins vollständig verlief, man 300 ccm Olefin bekäme bei 0° und 760 mm Barometerstand.

Ist das Jodür oder das Bromür zu dem alkoholischen Kali zugegeben, so wurde durch das Erwärmen des Benzols die Reaktion eingeleitet. Die Temperatur des siedenden Benzols für diese Versuche wurde aus dem Grunde gewählt, dass das Messen der sich bildenden Olefine im Messcylinder auch in den Fällen gelingt, wo dessen Bildungsgeschwindigkeit am grössten ist. In der Flüssigkeit des Reaktionsgefässes ist die Temperatur etwa 78°. Die Zeit der Ausscheidung der

Olefine wurde nach einem Chronograph bestimmt für je 20 ccm derselben bis zum Ende des Versuchs, wobei man die Temperatur des Wasserbades und des Barometers notierte. Mit den Zeitablesungen beginnt man, nachdem die ersten 10 ccm im Messcylinder sich gesammelt haben. Sobald die Entwickelung des Olefins zu Ende ist, bestimmt man alkali-

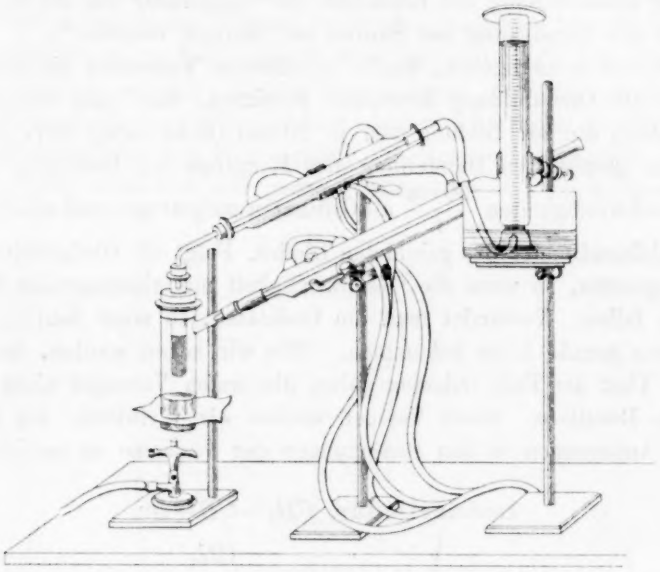


Fig. 1.

metrisch die im Reaktionsgefäss zurückgebliebene überschüssige Kalimenge, um die Vollständigkeit der Umsetzung des Jodürs zu konstatieren. Freilich konnte man dasselbe Ziel durch Ermittelung des gebildeten Kaliumjodürs erreichen. Folgende Versuche zeigen, dass beide Methoden genaue Resultate geben, so dass wir die schneller ausführbare alkalimetrische Methode für gewöhnlich benutzen.

1. Versuch mit sekundärem Butyljodür.

Genommen 3·0868 g C_4H_9J und 1·879 *KOH* (zwei Moleküle). Nach der beendeter Reaktion sollten sich 2·784 g *KJ* bilden: bei dem Versuch bekam man 2·709 g *KJ* (Defizit = — 2·69%); alkalimetrisch bestimmt blieb 0·959 g freies *KOH* (um + 2·13% mehr).

2. Versuch mit Isopropyljodür.

Genommen 2·0157 g C_3H_7J und 1·328 g *KOH*. Nach der beendeten Reaktion wurden statt 1·968 g *KJ* 1·876 g erhalten (Defizit = — 4·9%) und andererseits wurden 0·699 g *KOH* statt 0·664 g titriert (Überschuss = + 5·2%).

II.

Gang der Reaktion und Berechnung der Resultate. Um zu ermitteln, ob die Einwirkung des alkoholischen Ätzkalis auf die aliphatischen Jodüre und Bromüre in von uns gewählten Bedingungen dem Massengesetze folgt, haben wir die Methode verfolgt, die W. Spring bei der Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Einwirkung der Säuren auf Marmor benutzte [1]).

Wie oben angegeben, wurde bei unseren Versuchen die Geschwindigkeit der Olefinbildung dermassen bestimmt, dass man die Zeit (in Sekunden), die zur Bildung von je 20 ccm Olefin nötig war, notierte. Bei der graphischen Darstellung des Hergangs der Reaktion, wurden die Geschwindigkeiten $\frac{20\,cm}{t}$ als Ordinaten aufgetragen und als Abscissen die Kubikzentimeter des gebildeten Olefins. Folgt die Olefinbildung dem Massengesetze, so muss die Geschwindigkeit mit abnehmender Konzentration fallen. Verbindet man die Ordinaten, so muss man in diesem Fall eine gerade Linie bekommen. Wie wir sehen werden, ist dieses in der That der Fall, indessen gaben die ersten Versuche nicht befriedigende Resultate. Einen Versuch werden wir vorführen, um nachher einige Änderungen in den Bedingungen der Versuche zu motivieren.

Isobutyljodür, $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—Br$.

Siedepunkt 119° (bei 764 mm); $d_{16} = 1{\cdot}626$.

Versuch 1. Genommen 2·0298 g Jodür und 1·233 g *KOH*; Titer der Kalilösung = 0·137 g. Erhalten 235 ccm Isobutylen (anstatt 250 ccm) bei dem Atmosphärendruck = 747 mm und $t = 16°$.

ccm C_4H_8	Zeit in Sekunden	Zeit für je 20 ccm	Geschwindigkeit $\frac{20\ ccm}{t}$
10	—		
20	55		
40	70	15	1·33
60	90	20	1·00
80	115	25	0·80
100	139	24	0·83
120	170	31	0·64
140	205	35	0·63
160	255	50	0·40
180	315	60	0·33
200	402	87	0·22
220	560	187	0·11

[1]) Diese Zeitschr. 1, 209 (1887).

Die graphische Darstellung der bei diesem Versuch beobachteten Geschwindigkeiten (Figur 2) giebt die Linie I, die rasch aufwärts steigt, um sodann zickzackartig zu fallen, also nicht regelmässig mit der abnehmenden Konzentration. Da bei diesem Versuch, gegen Ende desselben, die Menge des sich ausscheidenden Kaliumjodürs immer zunimmt, so hatte ich die Vermutung, dass die Unregelmässigkeiten in der Geschwindigkeit der Bildung des Olefins vielleicht von der Bildung und Abscheidung des Kaliumjodürs abhingen, und setzte bei jedem folgenden Versuch zu den reagierenden Körpern noch 2 g gepulverten, festen Kaliumjodürs zu. Wie die folgenden zwei Versuche (2 u. 3) zeigen, wird durch Zugabe von Kaliumjodür die Geschwindigkeit der Olefinbildung nicht verändert, der ganze Prozess aber viel regelmässiger.

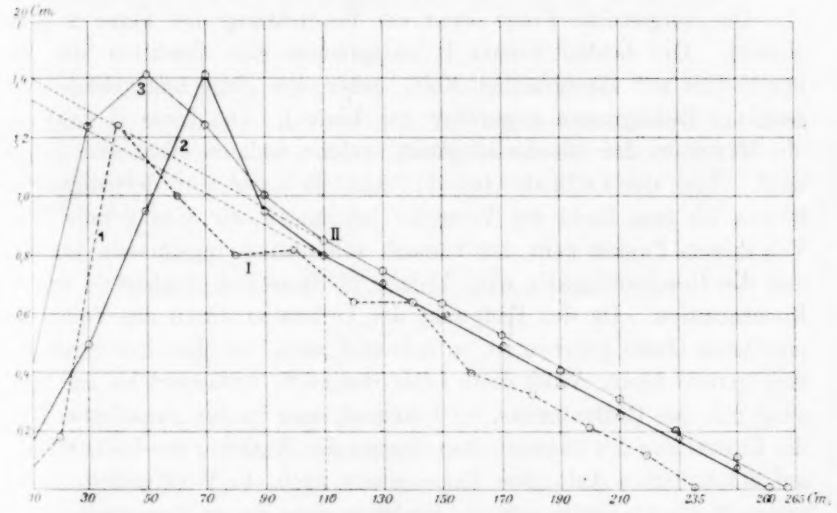


Fig. 2.

Versuch 2. Genommen 2·066 g Jodür und 1·224 g *KOH*; Titer der alkoholischen Kalilösung = 0·132 g; zugegeben 2 g *KJ*. Erhalten 255 ccm Isobutylen (wie die Theorie verlangt) bei 743 mm und $t = 18°$. Vollständige Reaktion; am Ende des Versuchs verblieben 0·632 g *KOH* (Theorie 0·629 g).

Versuch 3. Genommen 2·427 g Isobutyljodür und 1·476 g *KOH*; Titer der alkoholischen Kalilösung = 0·127; zugegeben 2 g *KJ*. Erhalten 265 ccm Isobutylen (gegen 285 ccm) bei 751·8 mm und $t = 18°$. Am Ende des Versuchs blieben 0·766 g *KOH* (Theorie = 0·738 g). (Tabelle siehe Seite 134.)

Diese zu verschiedener Zeit ausgeführten zwei Versuche geben vollkommen gleiche Geschwindigkeiten und können zur Beantwortung der Frage dienen, ob die untersuchte Reaktion dem Massengesetze folgt.

ccm C_4H_8	Zeit in Sekunden		Zeit für je 20 ccm		$\frac{20 \text{ ccm}}{t}$	
	2	3	2	3	2	3
10						
30	40	16	40	16	0·50	1·25
50	61	30	21	14	0·95	1·42
70	75	46	14	16	1·42	1·25
90	96	66	21	20	0·95	1·00
110	123	89	25	23	0·80	0·86
130	149	116	28	27	0·71	0·74
150	184	148	35	32	0·57	0·62
170	226	187	41	39	0·48	0·51
190	282	239	56	52	0·35	0·40
210	357	305	75	66	0·26	0·30
230	468	405	111	100	0·18	0·20
250	673	577	205	172	0·09	0·11

Die aufgestellte Frage kann bei Betrachtung der Figur 2 gelöst werden. Die beiden Linien II entsprechen der Reaktion des Isobutyljodürs auf alkoholisches Kali, unter den oben angegebenen veränderten Bedingungen gegenüber der Linie I. Die Linie II zeigt uns ein Maximum der Geschwindigkeit, welche sodann allmählich kleiner wird. Von der Ordinate von 110 ccm, ja sogar von derjenigen von 90 ccm bis zum Ende des Versuchs bekommen wir eine gerade Linie. Von diesem Punkte geht der Versuch vollkommen regelmässig vor sich, und die Geschwindigkeit wird kleiner in demselben Verhältnis wie die Konzentration. Da der Endpunkt der Ordinaten durch das Volum des erhaltenen Olefin gegeben ist, so bekommt man, wie oben hervorgehoben, eine gerade Linie. Wird diese Linie rückwärts verlängert bis zur Kreuzung mit der Ordinatenaxe, so bekommt man in der punktierten Linie die Darstellung des theoretischen Ganges der Reaktion des Isobutyljodürs auf alkoholisches Kali, dem Massengesetz nach. In Wirklichkeit, in den ersten Momenten, entspricht die Reaktion nicht dieser theoretischen Vorstellung, hauptsächlich wohl wegen der im Anfang des Versuchs nicht konstanten, sich erhöhenden Temperatur, das Maximum der Geschwindigkeit wird erst bei 50, resp. 70 ccm erreicht, und die letzten $^2/_3$ des Reaktionsvorganges gehen vollkommen regelmässig vor sich.

Wie die Betrachtung zeigt, vollzieht sich die Reaktion des alkoholischen Kalis auf Isobutyljodür dem Massengesetze nach. Weit besser als bei dem Isobutyljodür werden wir sehen, dass z. B. sekundäres Butyljodür, sowie die Bromüre des Isobutyls und des Isopropyls diesem Gesetze folgen. Bei den anderen untersuchten Jodüren finden wir kleine Abweichungen, und nur bei dem tertiären Butyljodür sind diese Abweichungen bedeutend.

III.

Einfluss des Molekulargewichts, sowie der Struktur der Jodüre auf die Geschwindigkeit der Bildung der Olefine. Nachdem wir den Hergang der Reaktion der Jodüre auf alkoholisches Kali betrachtet und ihn als regelmässig verlaufend gefunden haben, gehen wir zur Besprechung der auf diesen Hergang Einfluss ausübenden chemischen Faktoren — Molekulargewicht und Struktur der Kohlenstoffkette dieser Verbindungen — über. Die Reaktion, unter den oben dargelegten Bedingungen war an folgenden Verbindungen untersucht: Jodäthyl, die beiden Jodpropyle, die vier Jodbutyle, Bromisopropyl und Bromisobutyl, Chlorisobutyl. Wir werden zunächst die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf die Jodverbindungen studieren. Wir geben zunächst die experimentellen Data dieser Versuche.

Äthyljodür, $CH_3—CH_2—J$.

Siedepunkt 72·5° bei 760 mm; $d = 1·979$.

Genommen 2·075 g Jodäthyl und 1·490 g *KOH*; Titer der alkoholischen Kalilösung = 0·132 g; zugegeben 2·5 g *KJ*. Erhalten 54 ccm Äthylen (anstatt 316 ccm) bei 762 mm und $t = 18°$. Reaktion vollständig; geblieben 0·753 g *KOH* (Theorie 0·745 g *KOH*).

ccm C_2H_4	Zeit in Sekunden	Zeit für je 20 ccm	$\frac{20 \text{ ccm}}{t}$
10			
30	24	24	0·83
50	80	56	0·36

Normales Propyljodür, $CH_3—CH_2—CH_2—J$.

Siedepunkt 102·2°; $d_0 = 1·784$.

I. Genommen 2·268 g Propyljodür und 1·494 g *KOH*; Titer der alkoholischen Kalilösung = 0·121 g; zugesetzt 2·5 g *KJ*. Erhalten 122 ccm Propylen (statt 316 ccm) bei $H = 756$ mm und $t = 18°$. Reaktion vollständig; geblieben 0·750 g *KOH* (Theorie = 0·747 g).

II. Genommen 2·251 g Propyljodür und 1·494 g *KOH*; Titer der Kalilösung = 0·121 g; zugesetzt 2·5 g *KJ*. Erhalten 122 ccm Propylen (statt 314 ccm) bei $H = 756$ mm und $t = 18°$.

ccm C_3H_6	Zeit in Sekunden		Zeit für je 20 ccm		$\frac{20 \text{ ccm}}{t}$	
	I	II	I	II	I	II
10						
30	16	20	16	20	1·25	1·00
50	50	48	34	38	0·58	0·52
70	109	99	59	51	0·34	0·39
90	236	200	127	101	0·15	0·19

Isopropyljodür, $CH_3—CH(CH_3)—J$.

Siedepunkt 89·5°; $d_{15} = 1·7109$.

I. Genommen 2·279 g Isopropyljodür und 1·480 g *KOH*; Titer der Kalilösung = 0·121 g; zugesetzt 2·5 g *KJ*. Erhalten 260 ccm Propylen (anstatt 318 ccm) bei $H = 760$ mm und $t = 18°$. Reaktion vollständig; geblieben 0·758 g *KOH* (Theorie = 0·740 g).

II. Genommen 2·298 g Isopropyljodür und 1·496 g *KOH*; Titer der Kalilösung = 0·121 g; zugesetzt 2·5 g *KJ*. Erhalten 278 ccm Propylen (anstatt 320 ccm) bei $H = 760$ mm und $t = 18°$.

ccm C_3H_6	Zeit in Sekunden		Zeit für je 20 ccm		$\frac{20 \text{ ccm}}{t}$	
	I	II	I	II	I	II
10						
30	23	20	23	20	0·86	1·00
50	38	34	15	14	1·33	1·42
70	57	48	19	14	1·05	1·42
90	79	67	22	19	0·91	1·05
110	107	90	28	23	0·71	0·86
130	141	120	34	30	0·59	0·66
150	183	157	42	37	0·47	0·54
170	234	201	51	44	0·40	0·45
190	301	259	67	58	0·30	0·34
210	392	331	91	72	0·22	0·27
230	544	440	152	109	0·18	0·18

Normales Butyljodür, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—J$.

Siedepunkt 130° bei 764 mm; $d_{16} = 1·626$.

I. Genommen 2·4738 g Butyljodür und 1·504 g *KOH*; Titer der Kalilösung = 0·121 g; zugesetzt 2 g *KJ*. Erhalten 115 ccm C_4H_8 (statt 318 ccm). Reaktion vollständig; geblieben 0·760 g *KOH* (Theorie = 0·752 g).

II. Genommen 2·493 g Jodür und 1·515 g *KOH*; Titer der Kalilösung = 0·121 g; zugesetzt 2 g *KJ*. Erhalten 117 ccm C_4H_8 (statt 319 ccm). Reaktion vollständig: geblieben 0·761 g *KOH* (Theorie = 0·757 g).

ccm C_4H_8	Zeit in Sekunden		Zeit für je 20 ccm		$\frac{20 \text{ ccm}}{t}$	
	I	II	I	II	I	II
10						
30	46	50	46	50	0·43	0·40
50	83	90	37	40	0·53	0·50
70	148	155	65	65	0·30	0·30
90	250	260	102	105	0·19	0·19
110						

Isobutyljodür, $CH_3—CH_2—CH(CH_3)—J$.

Zwei mit diesem Jodür ausgeführte Versuche wurden bereits oben angeführt.

Sekundäres Butyljodür, $CH_3—CH—CH—J$.
CH

Siedepunkt 118°; $d_0 = 1{\cdot}6263$.

I. Genommen 2·4114 g Jodür und 1·456 g *KOH*; Titer der Kalilösung = 0·127 g; zugesetzt 2·5 g *KJ*. Erhalten 290 ccm C_4H_8 (theoretisch 312 ccm) bei 753·3 mm und $t = 18°$. Reaktion vollständig; geblieben 0·713 g *KOH* (Theorie 0·728 g).

II. Genommen 2·4551 g Jodür und 1·554 g *KOH*; Titer der Kalilösung = 0·121; zugesetzt 2·5 g *KJ*. Erhalten 290 ccm C_4H_8 (theoretisch 317 ccm) bei 757·2 mm und $t = 18°$. Reaktion vollständig; geblieben 0·816 g *KOH* (Theorie 0·777 g).

ccm C_4H_8	Zeit in Sekunden		Zeit für je 20 ccm		$\frac{20 \text{ ccm}}{t}$	
	I	II	I	II	I	II
10						
30	7	9	7	9	2·85	2·22
50	16	19	9	10	2·22	2·00
70	26	29	10	10	2·00	2·00
90	38	41	12	12	1·66	1·66
110	52	54	14	13	1·44	1·54
130	67	68	15	14	1·33	1·44
150	83	86	16	15	1·24	1·33
170	104	104	21	18	0·95	1·11
190	128	127	24	23	0·83	0·86
210	159	155	31	28	0·64	0·71
230	199	191	40	36	0·50	0·55
250	252	239	53	48	0·37	0·41
270	350	320	98	87	0·20	0·23

Tertiäres Butyljodür, $CH_3—C—J$.
CH_3 / CH_3

Siedepunkt 97·5—98°; $d = 1{\cdot}571$.

I. Genommen 2·4654 g Jodür und 1·5006 g *KOH*; Titer der Kalilösung = 0·127; zugesetzt 2·5 g *KJ*. Erhalten 245 ccm Isobutylen (statt 317 ccm) bei 756·5 mm und $t = 18°$. Reaktion vollständig; geblieben 0·7503 g *KOH* (Theorie 0·7503 g).

II. Genommen 2·4958 g Jodür und 1·5106 g *KOH*; Titer der Kalilösung = 0·127; zugesetzt 2·5 g *KJ*. Erhalten 245 ccm Isobutylen (statt 319 ccm) bei 756·5 mm und $t = 18°$. Reaktion vollständig: geblieben 0·762 g *KOH* (Theorie 0·755 g).

ccm C_4H_8	Zeit in Sekunden		Zeit für je 20 ccm		$\frac{20 \text{ ccm}}{t}$	
	I	II	I	II	I	II
10						
30	10	6	10	6	2·00	3·33
50	16	11	6	5	3·33	4·00
70	21	16	5	5	4·00	4·00
90	26	21	5	5	4·00	4·00
110	30	27	5	5	4·00	4·00
130	35	32	5	5	4·00	4·00
150	40	38	5	6	4·00	3·33
170	47	45	7	7	2·85	2·85
190	56	54	9	9	2·22	2·22
210	68	68	12	14	1·66	1·43
230	99	103	31	35	0·64	0·57

Wir wenden uns zur Besprechung der Resultate, die in den angeführten Tabellen gegeben sind.

Ein Blick auf die Tabellen zeigt, dass die untersuchten Jodüre bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis sich sehr verschiedenartig verhalten, hauptsächlich in Hinsicht auf die Menge des sich bildenden Olefins (und korrelativ in Hinsicht des sich bildenden Äthers) und im Verhältnis der Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung des Olefins erfolgt. Diese Punkte wollen wir zunächst besprechen.

Wenden wir uns zur Besprechung der Quantität des sich bildenden Olefins. Es war oben angegeben, dass die Quantität Jodürs, die man jedesmal in Arbeit nahm, der Bildung von 300 ccm (bei 0° nur 760 mm) Olefins entsprach, falls die Reaktion vollständig in dieser Richtung verlief. Der Versuch hat folgende Resultate geliefert:

	Olefin
Jodäthyl, $CH_3—CH_2J$	54 ccm
Jodpropyl, $CH_3—CH_2—CH_2J$	122
Jodbutyl, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2J$	117
Jodisobutyl, $CH_3—CH(CH_3)—CH_2J$	265
Jodisopropyl, $CH_3—CH(CH_3)J$	278
Sekundäres Jodbutyl, $CH_3—CH_2—CH(CH_3)J$	290
Tertiäres Jodbutyl, $CH_3—C(CH_3)_2J$	245

Die kleinste Menge Olefin bekommt man aus den Verbindungen mit der Kette normaler Struktur, und zwar $^1/_6$ Äthylen und etwa $^1/_3$ Propylen und normales Butylen. Bei den Jodüren normaler Struktur ist, wie schon bekannt, die sich bildende Ätherquantität die grösste, und zwar bei der Reaktion des Jodäthyls auf alkoholisches Kali. Wie die Reaktion des Isobutyljodürs, bei welchem hingegen $^5/_6$ Isobutylen gebildet wird, zeigt, kann die Ursache dieser so verschieden verlaufenden Reaktionen nicht in der Stellung des Jods gesucht werden, da dieses in allen bislang besprochenen Fällen in der primären Alkoholgruppe sich befindet; die Ursache liegt in der Struktur der Kette. Bei normalen Ketten vollzieht sich der Ersatz des Jodatoms durch Oxäthyl mit grösserer Geschwindigkeit, als die Bildung des Olefins. Bei dem Jodäthyl ist die Bildung des Äthers die grösste, resp. die Abspaltung des Jodwasserstoffs die kleinste. Führt man in die Hauptkette eine

Nebenkette ein, wie das im Isobutyljodür der Fall ist, so ändert sich die Reaktion vollkommen; es wird fast ausschliesslich Isobutylen gebildet. Die Geschwindigkeit der Abspaltung des Jodwasserstoffs überwiegt bei weitem die Geschwindigkeit des Ersatzes des Jods durch Oxäthyl. Gewiss liegen im Isobutyljodür die Verhältnisse für die Abspaltung des Jodwasserstoffs aus den primären Jodüren am vorteilhaftesten vor, da die Nebenkette am nächsten Kohlenstoffatom haftet, also in möglichst minimaler Entfernung von dem Kohlenstoffatom, mit welchem das Jodatom verbunden ist. Es ist nach den Arbeiten von N. Menschutkin anzunehmen, dass, wenn die Nebenkette in den primären Jodüren sich von dem Jodatom entfernen wird, auch die Bildung des Olefins abnehmen wird.

Die sekundären Jodüre (Jodisopropyl, sekundäres Jodbutyl) geben keine Äther; die Reaktion des alkoholischen Kalis geht ausschliesslich in der Richtung der Abspaltung des Jodwasserstoffs vor sich. Die Ursache wird wohl in ihrer Struktur liegen, resp. in dem Umstande, dass die Nebenkette an demselben Kohlenstoffatom haftet, welcher auch mit dem Jodatom verbunden ist. Die sekundären Jodüre eignen sich am besten für die Darstellung der Olefine.

Das einzige untersuchte tertiäre Jodür, tertiäres Butyljodür, steht in Hinsicht auf die sich bildende Isobutylenmenge dem Isobutyljodür nach; es tritt wieder die Ätherbildung auf, also der Ersatz des Jodatoms durch Oxäthyl. Dass das tertiäre Butyljodür weniger vorteilhaft für die Isobutylenbereitung als Isobutyljodür ist, war schon von Butlerow entdeckt. Die Ätherbildung ist auch bei anderen tertiären Jodüren bei der Einwirkung alkoholischen Kalis bereits beobachtet worden.

Die oben angeführten Auseinandersetzungen zeigen recht klar den Einfluss der Struktur der Kette auf die Bildung der Olefine. Ein enger Zusammenhang findet ebenfalls zwischen der Struktur der Kette der Jodüre und der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Olefine bilden, statt. In Fig. 3 (S. 140) sind die Geschwindigkeiten der Bildung des Propylens, in Fig. 4 (S. 141) die Geschwindigkeiten der Bildung der Butylene eingetragen.

Wenn wir uns zunächst zu den Propylenverbindungen wenden, so zeigt die Figur 3, wie schon früher angegeben, dass die Reaktion des alkoholischen Kalis auf die isomeren Propyljodüre dem Massengesetze folgt. Die beobachteten Maxima der Geschwindigkeit, welche wir als besonders bezeichnend für die verschiedene Struktur der Kette annehmen, sind den theoretischen Maxima der Geschwindigkeit sehr nahe. Folgende sind die beobachteten Maxima der Geschwindigkeit:

	Maximale $\frac{20 \text{ ccm}}{t}$
Propyljodür, $CH_3-CH_2-CH_2J$	1·12
Isopropyljodür, $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-J$	1·42

Das Isopropyljodür, welches eine Nebenkette hat, zeigt eine um 1·27 grössere Geschwindigkeit als das Propyljodür.

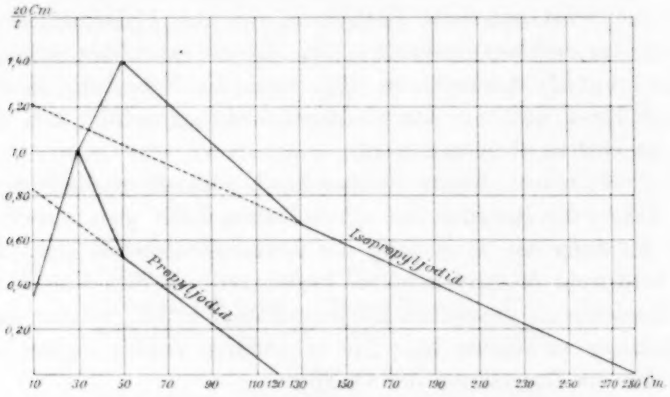


Fig. 3.

Dieselben Eigentümlichkeiten charakterisieren die Isomerie der Butyljodüre betreffs der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf dieselben, wie dieses aus Figur 4 zu ersehen ist. Wir wollen zunächst den Gang der Reaktion bei den isomeren Butyljodüren besprechen. Die Reinheit und Vollständigkeit der Reaktion des alkoholischen Kalis auf sekundäres Butyljodür giebt sich auch in der graphischen Darstellung kund, welche am meisten der theoretischen Vorstellung sich nähert. Nach einem sehr bald erreichten Maximum (schon bei 30 ccm) bekommen wir sogleich fast eine gerade Linie bis zum Ende der Reaktion. Ebenso regelmässig verläuft die Reaktion des alkoholischen Kalis auf Isobutyl- und Normalbutyljodür, bei welchen etwa $^2/_3$ des Verlaufs auch im Einklang mit dem Massengesetz erfolgt. Die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf tertiäres Butyljodür weicht in mancher Hinsicht von den bereits besprochenen Reaktionen ab. Die Maximalgeschwindigkeit wird sehr bald erreicht, und sie erstreckt sich auf ein verhältnismässig grosses Intervall (von 50 ccm bis 130 ccm), auf etwa ein Drittel des Reaktionsverlaufes. Es erfolgt sodann ein ungemein rasches Fallen der Geschwindigkeit. Es muss ausdrücklich hervorgehoben werden, dass in anbetracht der äusserst grossen Geschwindigkeit die Zeit der Olefinbildung nicht genau genug bestimmt werden kann.

Die beobachteten Maximalgeschwindigkeiten sind in der folgenden Tabelle gegeben:

	Maximale Geschwindigkeit	Verhältniszahlen
Jodbutyl, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2J$	0·50	1·00
Jodisobutyl, $CH_3—CH(CH_3)—CH_2J$	1·42	2·84
Sekundäres Jodbutyl, $CH_3—CH_2—CHJ(CH_3)$	2·53	5·06
Tertiäres Jodbutyl, $CH_3—CJ(CH_3)—CH_3$	4·00	8·00

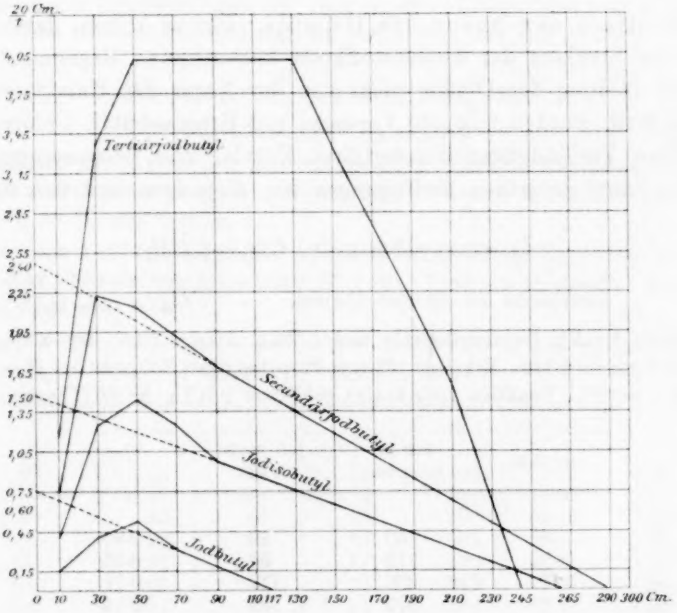


Fig. 4.

Diese Zahlen stellen uns die gewöhnlichen, zwischen der Struktur der Kohlenstoffkette und der Geschwindigkeit der Reaktion obwaltenden Verhältnisse dar. Die kleinste Geschwindigkeit der Jodwasserstoffabspaltung entspricht dem Jodür mit einer Hauptkette normaler Struktur. Kommt in der Hauptkette eine Nebenkette, wie es im Jodisobutyl der Fall ist, vor, so wird die Geschwindigkeit verdreifacht. Haftet die Nebenkette an demselben Kohlenstoffatom mit dem Jodatom, so wird die Geschwindigkeit fünfmal grösser. Endlich wird die achtfache Ge-

schwindigkeit, die Maximalgeschwindigkeit in der Butylreihe, bei dem tertiären Butyljodür erreicht, bei welchem wir zwei Nebenketten antreffen. An diese Zahlen, welche so schön den Einfluss der Nebenketten illustrieren, wollen wir noch die Bemerkung anknüpfen, dass die maximale Geschwindigkeit des Isobutyljodürs die gleiche ist wie die des Isopropyljodürs (beide 1·42), dass also nicht die primäre oder sekundäre Stellung des Jodatoms allein die Geschwindigkeit der zu besprechenden Reaktion bedingt, sondern die Struktur der Kette, resp. das Vorhandensein der Nebenketten und deren Entfernung vom Jodatom.

IV.

Einfluss der Natur des Haloids. Um zu zeigen, dass die betreffs der Struktur der Kohlenstoffkette beobachteten Regelmässigkeiten bei der Bildung der Olefine nicht von der Natur des Haloidatoms abhängig sind, wurden folgende Versuche mit Bromisobutyl, Chlorisobutyl, denselben Verbindungen des tertiären Butyls, und Bromisopropyl ausgeführt unter denselben Bedingungen wie diejenigen mit den Jodüren.

Isopropylbromür, $CH_3—CHBr.CH_3$

Siedepunkt 59—61° bei 754 mm.

Genommen 1·615 g Isopropylbromür und 1·504 g *KOH*; Titer der alkoholischen Kalilösung = 0·125. Erhalten 192 ccm Propylen (statt 300 ccm) bei $H = 762$ mm und $t = 18°$. Reaktion vollständig; geblieben 0·767 g *KOH* (Theorie 0·752 g).

ccm C_3H_6	Zeit in Sekunden	Zeit für je 20 ccm	$\frac{20 \text{ ccm}}{t}$
10			
30	60	60	0·33
50	119	59	0·33
70	236	117	0·17
90	372	136	0·14
110	523	151	0·13
130	681	158	0·12
150	917	236	0·08
170	1264	347	0·06

Isobutylbromür, $CH_3—CH(CH_3)—CH_2Br$

Siedepunkt 90—91°.

Genommen 1·8317 g Bromür und 1·5047 g *KOH*; Titer der Kalilösung = 0·125. Erhalten 152 ccm Isobutylen (statt 300 ccm) bei $H = 760$ mm und $t = 18°$. Reaktion vollständig; geblieben 0·767 g *KOH* (Theorie 0·752 g).

ccm C_4H_8	Zeit in Sekunden	Zeit für je 20 ccm	$\frac{20 \text{ ccm}}{t}$
10			
30	103	103	0·18
50	220	117	0·17
70	391	171	0·10
90	588	197	0·09
110	888	284	0·07
130	1192	320	0·05

Isobutylchlorür, $CH_3—CH—CH_2Cl$.

CH_3

Siedepunkt 68—69° bei 766·7 mm.

Genommen 1·249 g Chlorür und 1·5047 g *KOH*; Titer der Kalilösung = 0·125. Erhalten 52 ccm Isobutylen (statt 300 ccm) bei $H = 740$ mm und $t = 18°$. Von 30—50 ccm die Zeit der Ausscheidung = 380 Sek. und also 20 ccm / t = 0·05.

Tertiäres Brombutyl, $(CH_3)_3Br$.

Siedepunkt 72°; $d_{20} = 1·215$.

I. Genommen 1·8572 g Bromür uud 1·512 g *KOH*. Titer der Kalilösung = 0·124. Erhalten 255 ccm Isobutylen (statt 320 ccm). Reaktion vollständig; geblieben 0·769 g *KOH*, statt 0·756 g.

II. Genommen 1·8378 g Bromür und 1·500 g *KOH*. Titer der Kalilösung = 0·124. Erhalten 258 ccm Isobutylen (statt 318 ccm). Reaktion vollständig; geblieben 0·753 *KOH* statt 0·750 g.

ccm C_4H_8	Zeit in Sekunden		Zeit für je 20 ccm		$\frac{20 \text{ ccm}}{t}$	
	I	II	I	II	I	II
10						
30	15	19	15	19	1·33	1·00
50	23	30	8	11	2·50	1·80
70	32	40	9	10	2·20	2·00
90	42	50	10	10	2·00	2·00
110	54	63	12	13	1·66	1·53
130	67	77	13	24?	1·50	1·40
150	81	92	14	15	1·40	1·33
170	97	109	16	17	1·25	1·24
190	121	130	24	21	0·80	1·00
210	150	157	29	27	0·70	0·70
230	201	203	51	46	0·40	0·43
250	356	312	155	109		

Tertiäres Chlorbutyl, $(CH_3)_3Cl$.

Siedepunkt 51°.

Genommen 1·230 g Chlorür und 1·488 g *KOH*. Titer der Kalilösung = 0·124. Erhalten 160 ccm Isobutylen (statt 318 ccm). Reaktion fast vollständig; geblieben 0·769 g *KOH* statt 0·744 g.

ccm C_4H_8	Zeit in Sekunden	Zeit für je 20 ccm	$\frac{20\text{ ccm}}{t}$
10			
30	33	33	0·6
50	98	65	0·3
70	475	377	0·05
90	900	425	0·04
110	1323	423	0·04
130	1750	427	0·04
150	2340	590	0·03

Die Versuche mit den Bromverbindungen sind in der Fig. 5 wiedergegeben. Wie ein Blick auf diese Figur zeigt, verläuft die Reaktion des alkoholischen Kalis auf die Bromverbindungen sehr regelmässig dem Massengesetz entsprechend; der Einfluss des Haloids zeigt sich in der Verminderung der sich bildenden Olefinmenge, sowie an der stark verminderten Geschwindigkeit der Olefinbildung, wobei aber der Einfluss der Struktur der Kohlenstoffkette in derselben Weise wie bei den Jodverbindungen sich äussert. Um diese Propositionen zu beweisen, dient folgende Zusammenstellung:

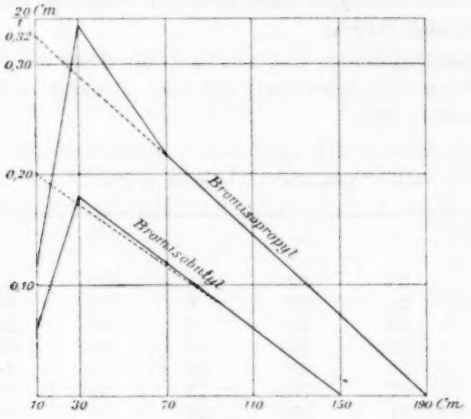


Fig. 5.

	Olefinmenge in ccm	Maximale $\frac{20\text{ ccm}}{t}$
Tertiäres Jodbutyl	245	4·00
Tertiäres Brombutyl	258	2·50
Tertiäres Chlorbutyl	160	0·60
Isobutyljodür	265	1·42
Isobutylbromür	152	0·18
Isobutylchlorür	52	0·05
Isopropyljodür	278	1·42
Isopropylbromür	192	0·33

Für die Darstellung der Olefine sind die Bromverbindungen, und noch in grösserem Masse die Chorverbindungen, weniger geeignet als die Jodverbindungen, weil die Abspaltung des Haloidwasserstoffs immer schwieriger erfolgt. Für die Ätherbildung sind andererseits die Chlorverbindungen die vorteilhaftesten, da bei ihnen der Ersatz des Chloratoms durch Oxäthyl verhältnismässig am schnellsten erfolgt.

V.

Einfluss des Lösungsmittels und des Alkalis. Um endgültig den hauptsächlichsten Einfluss der Struktur der Kohlenstoffkette der Haloidhydrine auf die Geschwindigkeit der Olefine festzustellen, bleibt noch übrig, den Einfluss des Lösungsmittels, sowie des Alkalis zu erforschen.

Einfluss des Lösungsmittels. Da es wenig Lösungsmittel für Ätzkali giebt, so wurde nur ein einziges untersucht, nämlich der Methylalkohol. Der Titer der methylalkoholischen Lösungen des Ätzkalis war der nämliche als der der äthylalkoholischen, so dass das Volum der reagierenden Verbindungen dasselbe blieb, wie bei den Versuchen mit dem Äthylalkohol. Die Verschiedenheit in der Temperatur war auch unbedeutend; das Thermometer in der Flüssigkeit zeigte 74—76°. Die Versuche wurden mit den drei isomeren Butyljodüren ausgeführt.

Isobutyljodür.

Genommen 2·4545 g Jodür und 1·500 g *KOH*. Titer der Kalilösung = 0·124. Erhalten 280 ccm Isobutylen (statt 317 ccm). Reaktion vollständig; geblieben 0·756 g *KOH* (statt 0·750 g). Der Versuch war in Gegenwart von 2·5 g gepulverten festen *KJ* ausgeführt.

ccm C_4H_8	Zeit in Sekunden	Zeit für je 20 ccm	$\frac{20 \text{ ccm}}{t}$
10			
30	21	21	0·90
50	38	17	1·20
70	51	13	1·50
90	69	17	1·20
110	94	25	0·80
130	121	27	0·74
150	154	33	0·62
170	197	43	0·47
190	247	50	0·42
210	307	60	0·32
230	400	93	0·20
250	521	121	0·16
270	900		

Sekundärbutyljodür.

I. Genommen 2·4502 g Jodür und 1·494 g *KOH*. Titer der Kalilösung = 0·124. Erhalten 300 ccm Butylen (statt 316 ccm). Reaktion vollständig; geblieben 0·760 g *KOH* statt 0·747 g. Bei diesem Versuch blieb das feste *KJ* aus.

II. Genommen 2·470 g Jodür und 1·512 g *KOH*. Titer der Kalilösung = 0·124. Erhalten 300 ccm Butylen (statt 319 ccm). Reaktion vollständig; geblieben 0·761 g *KOH* (statt 0·756 g). Der Versuch wurde bei Gegenwart von 2·5 g gepulvertem, festem Jodkalium ausgeführt.

ccm C_4H_8	Zeit in Sekunden		Zeit für je 20 ccm		$\frac{20 \text{ ccm}}{t}$	
	I	II	I	II	I	II
10						
30	11	13	11	13	1·80	1·50
50	26	23	15	10	1·30	2·00
70	37	32	11	9	1·80	2·20
90	53	45	16	13	1·25	1·50
110	70	60	17	15	1·19	1·30
130	88	77	18	17	1·11	1·19
150	110	99	22	22	0·90	0·90
170	137	123	27	24	0·70	0·80
190	166	152	29	29	0·60	0·60
210	212	188	36	36	0·50	0·50
230	247	236	45	48	0·41	0·43
250	302	296	55	60	0·39	0·39
270	369	383	67	87	0·20	0·17

Tertiärbutyljodür.

I. Genommen 2·4674 g Jodür und 1·500 g *KOH*. Titer der Kalilösung = 0·124. Erhalten 230 ccm Isobutylen (statt 318 ccm). Reaktion vollständig; geblieben 0·760 g *KOH* (statt 0·750 g). Versuch ohne festen *KJ* ausgeführt.

II. Genommen 2·4728 g Jodür und 1·520 g *KOH*. Titer der Kalilösung = 0·124. Erhalten 240 ccm Isobutylen (statt 319 ccm). Reaktion vollständig; geblieben 0·757 g *KOH* (statt 0·760 g). 2 g festen *KJ* zugegeben.

ccm C_4H_8	Zeit in Sekunden		Zeit für je 20 ccm		$\frac{20 \text{ ccm}}{t}$	
	I	II	I	II	I	II
10						
30	13	11	13	11	1·5	1·8
50	21	19	8	8	2·5	2·5
70	28	25	7	6	2·8	3·3
90	30	28	2	3	10·0	6·6
110	32	30	2	2	10·0	10·0
130	35	33	3	3	6·6	6·6
150	38	36	3	3	6·6	6·6
170	42	40	4	4	5·0	5·0
190	48	47	6	6	3·3	3·3
210	62	59	14	12	1·4	1·5
230	111	90	49	31		

Die Reaktion des methylalkoholischen Ätzkalis auf die Jodüre erfolgt vollkommen regelmässig; sie folgt dem Massengesetze, und die graphische Darstellung würde uns fast dieselben Figuren wie die früheren geben. Was den Einfluss der Kohlenstoffkette der Jodüre auf die Bildung der Olefine betrifft, so giebt die folgende Tabelle die Menge der sich bildenden Olefine und die Geschwindigkeit ihrer Bildung im Vergleich mit denselben Data für die äthylalkoholische Lösung.

	Äthylalkoholisches *KOH*		Methylalkoholisches *KOH*	
	Menge des Butylens	Maximal-geschwindigkeit	Menge des Butylens	Maximal-geschwindigkeit
Isobutyljodür	265	1·42	280	1·50
Sekundärbutyljodür	290	2·53	300	2·20
Tertiärbutyljodür	245	4·00	240	10·00

Diese Zusammenstellung zeigt, dass für die ersten beiden Jodüre, sowohl in der Menge des sich bildenden Olefins, sowie in dessen Bildungsgeschwindigkeit keine Unterschiede zu bemerken sind. Bei dem tertiären Butyljodür sehen wir bei gleicher Butylenmenge, dass dessen Bildungsgeschwindigkeit in methylalkoholischer Lösung etwa $2^1/_2$ mal grösser ist als in der äthylalkoholischen. Auch in diesem Falle stellen sich die Jodüre nach beiden oben angeführten Merkmalen in dieselbe Reihenfolge; die letztere ist also durch die Struktur der Kohlenstoffkette der Jodüre, nicht durch das Lösungsmittel bedingt.

Einfluss des Ätznatrons. Dieses Alkali wurde statt Ätzkalis genommen und in äthylalkoholischer Lösung unter den nämlichen Bedingungen, wie die oben angeführten, mit den isomeren Butyljodüren in Wechselwirkung zusammengebracht. Ätznatron (alcoholi depurati) wurde in 96grädigem Alkohol gelöst; die Lösung war etwa 2·5-normal. Der Zusatz des festen Natriumjodürs ist unumgänglich nötig, da entgegengesetzten Falls bei der Einwirkung des sekundären und tertiären Jodbutyls die Ausscheidung des Jodnatriums aus der Lösung ausbleibt, und man erhält kleinere Geschwindigkeiten.

I. Genommen 2·4721 Jodisobutyl und 1·072 g Ätznatron. Titer der Natronlösung = 0·108. Erhalten 290 ccm Isobutylen (statt 312 ccm). Reaktion vollständig; es blieben 0·540 g *NaOH* (statt 0·536 g).

II. Genommen 2·4701 g Sekundärisobutyl und 1·070 g *NaOH*. Titer wie oben. Erhalten 303 ccm Butylen (statt 310 ccm). Reaktion vollständig; geblieben 0·557 g *NaOH* (statt 0·535 g).

III. Genommen 2·4701 g Tertiärisobutyl und 1·070 g *NaOH*. Erhalten 253 ccm Isobutylen (statt 309 ccm). Reaktion vollständig; geblieben 0·547 g *NaOH* (statt 0·535 g).

ccm C_4H_8	Zeit in Sekunden			Zeit für je 20 ccm			$\frac{20 \text{ ccm}}{t}$		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
10									
30	46	43	17	46	43	17	0·43	0·47	1·10
50	67	56	21	24	13	4	0·80	1·50	5·0
70	82	73	25	15	17	4	1·33	1·10	5·0
90	104	93	30	22	20	5	0·80	1·00	4·0
110	133	115	37	29	22	7	0·70	0·90	2·8
130	170	141	44	37	26	7	0·54	0·77	2·8
150	214	174	52	44	33	8	0·43	0·60	2·2
170	266	208	61	52	34	9	0·38	0·51	1·8
190	332	251	72	66	43	11	0·30	0·47	1·8
210	419	306	83	87	55	11	0·24	0·38	0·77
230	536	376	110	117	70	27	0·16	0·28	
250		478	220		102		0·12	0·20	

Folgende Zusammenstellung dient zum Vergleich der erhaltenen Data mit denen, die bei der Einwirkung des Ätzkalis auf die nämlichen Jodüre erhalten waren:

	Äthyalkoholisches *KOH*		Äthylalkoholisches *NaOH*	
	ccm Butylen	Maximal-geschwindigkeit	ccm Butylen	Maximal-geschwindigkeit
Isobutyljodür	265	1·42	290	1·30
Sekundärbutyljodür	290	2·53	303	1·50
Tertiärbutyljodür	245	4·00	253	5·00

Von kleinen Verschiedenheiten in den Maximalgeschwindigkeiten abgesehen, herrscht ein vollständiger Parallelismus zwischen den Zahlenreihen.

Zusammenfassung.

1. Die Einwirkung des alkoholischen Ätzkalis und Ätznatrons auf die aliphatischen Haloidhydrine folgt dem Massengesetze.

2. Die Menge der sich bildenden Olefine, sowie deren Bildungsgeschwindigkeit ist weniger von der primären, sekundären oder tertiären Zusammensetzung des Kettengliedes, das Haloid enthaltend, sondern vielmehr von der Anzahl der Seitenketten und deren Nähe von dem Kettengliede mit dem Haloidatom abhängig.

3. Die Bildungsgeschwindigkeiten der Olefine aus den Jodüren sind die grössten; die Bildung aus den Chlorüren erfolgt unter der kleinsten Geschwindigkeit.

4. Alle eben gefundenen Regelmässigkeiten sind in äthylalkoholischer Lösung ermittelt; der Ersatz des Äthylalkohols durch den Methylalkohol, sowie des Ätzkalis durch Ätznatron, hat einen geringen Einfluss auf die Bildungsgeschwindigkeit der Olefine, welche somit ausschliesslich von der Struktur der Kohlenstoffkette des Haloidhydrins abhängig ist.

29. Mai / 11. Juni 1900.

Über die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der einfachen Äther.

Von

Wladimir Sagrebin.

(Mitgeteilt von **N. Menschutkin.**)

Zwischen dem Hergange des chemischen Prozesses und der Struktur der organischen Verbindungen, die daran Teil nehmen, sind in der letzten Zeit mannigfache Beziehungen entdeckt worden. In der aliphatischen Reihe sind, wie aus den Arbeiten des Herrn Prof. N. Menschutkin ersichtlich ist, die Geschwindigkeiten der chemischen Reaktionen von der Struktur der Kohlenstoffkette, resp. von der Zahl der Seitenketten und deren Abstand von der Gruppe, in welcher bei der Reaktion beispielsweise die Substitution vor sich geht, abhängig[1]). Um diese Beziehungen allseitiger zu erforschen, habe ich nach dem Vorschlage des Herrn N. Menschutkin in dieser Hinsicht die Geschwindigkeit bei der Bildung der einfachen Äther untersucht.

Für den genannten Zweck haben wir die Krafftsche Reaktion gewählt, nämlich die Bildung der Äther aus den Estern der Sulfobenzolsäure bei der Einwirkung von Alkoholen. Die Reaktionsgleichung z. B. für Sulfobenzolsäureäthylester und Äthylalkohol ist folgende:

$$C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + C_2H_5.OH = C_2H_5.O.C_2H_5 + C_6H_5.SO_2.OH.$$

Der Sulfobenzoläthylester wurde nach Krafft durch Wechselwirkung von Sulfobenzolchlorid auf Äthylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur erhalten: Siedepunkt 156 — 157° (bei 15 mm), $d^0_{17} = 1{\cdot}2192$. Die Einwirkung dieses Esters auf Alkohole wurde in der Weise untersucht, dass die Mischungen dieser Verbindungen (die Arbeitsmethode war dieselbe welche Prof. N. Menschutkin in seiner letzten Abhandlung über Reaktionsgeschwindigkeiten benutzte) nach dem Erwärmen im Glycerinthermostat bei 100° während einer genau abgemessenen Zeit, in Fläschchen mit Wasser zertrümmert wurden, und die entstandene freie Sulfobenzoësäure wurde mit Barytwasser in Gegenwart einiger Tropfen Phenol-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2775.

phtaleïnlösung titriert. Ein besonderer Versuch zeigte, dass die Sulfobenzolsäure in dieser Weise scharf bestimmt werden kann.

Zunächst wurden die Bedingungen, unter denen die Reaktion total verläuft, ermittelt. Es wurden äquimolekulare Mengen des Sulfobenzolsäureesters und Methylalkohols genommen und bei 100° erwärmt. Schon nach der ersten Stunde hatten sich 25·94% Sulfobenzolsäure gebildet, nach 6 Stunden war deren Menge schon gegen 60% gestiegen, indessen ging die Reaktion, sogar nach 5 Tagen ununterbrochenen Erwärmens, nicht bis zu Ende, und der Versuch zeigte nur 65·22% freier Sulfobenzolsäure. Da die letztere, wie ein besonderer Versuch zeigte, nicht den sich bildenden gemischten Äther zersetzt, so ist der Grund der Unvollständigkeit der Reaktion in den physikalischen Bedingungen zu suchen. Der Sulfoester mischt sich mit dem Alkohol, beim Erhitzen aber teilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, in der unteren befindet sich die in den Produkten der Reaktion fast unlösliche Sulfobonzolsäure. Die Nichthomogenität der Flüssigkeit bedingt die Unvollständigkeit der Reaktion, man musste zu einem Lösungsmittel die Zuflucht nehmen. Da Benzol, Äthyläther, Aceton, Essigester sich als unzutreffend erwiesen, wegen der Unlöslichkeit der Sulfobenzolsäure in ihnen, musste man einen Überschuss der Alkohole nehmen, in welchen alle Produkte der Reaktion löslich sind und die Reaktion bis zu Ende geht. Die Versuchsbedingungen stellen sich somit folgendermassen heraus.

Auf ein Molekül Sulfobenzoläthylester werden 15 Mol. der untersuchten Alkohole genommen und die Reaktion, wie gesagt, bei 100° ausgeführt. Dass unter diesen Bedingungen die Reaktion total ist, zeigt folgender Versuch mit dem Äthylalkohol und dem Sulfoester:

1	Stunde	79·50%
2	Stunden	95·74
3	„	97·99
4	„	99·46
24	„	100·00

Der Versuch zeigt, dass nach 4 Stunden die Ätherbildung schon beendigt ist; dieselbe ist total. Auch bei anderen Alkoholen erwiesen sich diese Bedingungen als vollkommen zutreffend. Es erübrigte nun nachzusehen, ob die Wechselwirkung regelmässig vor sich geht und die Geschwindigkeitskonstante sich berechnen lässt.

Die Reaktion des Sulfobenzolesters mit den Alkoholen ist wie oben in der Gleichung bimolekular, und die Konstante k sollte wie folgt berechnet werden:

$$K = \frac{x}{A - x} \cdot \frac{1}{t},$$

wo x die umgewandelte Menge des Moleküls A in der Zeit t bedeutet. Da aber einer der einwirkenden Körper, der Alkohol, auch als Lösungsmittel, also in Quantität von 15 Mol. angewendet wird, so ergiebt sich der Lauf der Reaktion als ein monomolekularer, und die Konstante wird nach der Gleichung, einer solchen Reaktion entsprechend, berechnet:

$$K = \log \frac{A}{A - x} \cdot \frac{1}{t}.$$

Alle die weiter gegebenen Bestimmungen der Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Alkohole zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. Wir geben jetzt das Beobachtungsmaterial: die Konstante k ist mit 10^6 multipliziert.

Aliphatische primäre Alkohole.

t in Minuten	x	$\log \frac{A}{A-x}$	k
Methylalkohol. Siedep. 66°; $d_{17} = 0{\cdot}796$.			
5	23·1	0·11407	2281
10	41·3	0·23136	2313
15	55·0	0·34689	2312
25	74·0	0·58503	2340
			Mittel 2311
Äthylalkohol. Siedep. 78°; $d_{17} = 0{\cdot}7936$.			
5	12·24	0·05670	1134
10	22·70	0·11192	1119
20	39·80	0·22040	1102
30	55·05	0·34737	1157
60	79·50	0·68825	1137
			Mittel 1130
Propylalkohol. Siedep. 97·4°; $d_{17} = 0{\cdot}8069$.			
5	9·13	0·04158	831
10	16·82	0·07998	800
20	31·51	0·15808	790
30	42·94	0·24374	801
60	68·86	0·50682	844
			Mittel 813
Isobutylalkohol. Siedep. 108°; $d_{18} = 0{\cdot}8003$.			
10	10·9	0·05012	501
20	20·42	0·09910	495

t	a	$\log \frac{A}{A-x}$	k
30	29·11	0·14942	498
45	39·87	0·22019	500
60	49·81	0·29938	499
			Mittel 498

Isoamylalkohol. Siedep. 131·5°; $d_{19} = 0{\cdot}8113$; optisch inaktiv.

15	16·90	0·08040	536
30	31·16	0·16216	540
45	43·36	0·24688	559
65	55·23	0·34901	552
120	77·83	0·65423	545
			Mittel 546

Oktylalkohol. Siedep. 195·5°; $d_0 = 0{\cdot}8375$.

20	17·04	0·08428	421
45	36·15	0·19484	432
60	44·00	0·25181	420
90	58·35	0·38038	402
120	68·93	0·50706	423
			Mittel 420

Ungesättigte primäre Alkohole.

Allylalkohol. Siedep. 96·6°; $d_{15} = 0{\cdot}8573$.

10	13·23	0·06163	616
20	26·18	0·13183	659
30	36·87	0·19976	665
45	49·82	0·29947	665
60	57·92	0·37489	625
120	87·23	0·89381	662
			Mittel 649

Benzylalkohol. Siedep. 204°; $d_{19} = 1{\cdot}0427$.

20	15·65	0·07391	360
30	21·55	0·10541	351
45	29·90	0·15428	343
60	37·92	0·20705	345
120	59·92	0·39707	331
			Mittel 346

Sekundäre und tertiäre aliphatische Alkohole.

Isopropylalkohol. Siedep. 83°; $d_{16} = 0{\cdot}7876$.

20	15·22	0·01817	359
40	28·71	0·14697	367

t	a	$\log \frac{A}{A-x}$	k
60	40·59	0·22614	376
80	50·36	0·30417	380
100	58·91	0·38626	386
			Mittel 373

Caprylalkohol (Methylhexylkarbinol). Siedep. 180°; $d_{16} = 0{\cdot}823$.

40	10·02	0·04585	114
60	14·22	0·06661	111
80	17·58	0·08397	105
100	20·96	0·10215	102
120	24·42	0·12159	101
300	50·05	0·30147	100
			Mittel 105

Trimethylkarbinol. Siedep. 83°; $d_{26} = 0{\cdot}7802$.

45	8·04	0·03640	88
60	10·76	0·04944	82
90	16·44	0·07800	86
120	25·25	0·12645	105
240	58·54	0·38237	109

Dimethyläthylkarbinol. Siedep. 102°; $d_{15} = 0{\cdot}8135$.

60	7·11	0·03203	53
90	13·31	0·06203	69
120	25·38	0·12714	106
150	32·43	0·17025	115
300	60·43	0·40263	134

Wenden wir uns nun zur Sichtung des Beobachtungsmaterials, so wollen wir zunächst unsere Aufmerksamkeit darauf lenken, dass bei allen Alkoholen, nur die tertiären aliphatischen ausgenommen, die Reaktion wirklich nach der differentialen Gleichung für monomolekulare Reaktionen vor sich geht und die erhaltenen Konstanten denselben Grad der Genauigkeit zeigen, wie dieses bei dergleichen Untersuchungen der Fall ist. Nur zeigen, wie gesagt, die aliphatischen tertiären Alkohole Unregelmässigkeiten im Gange der Reaktion, die davon herrühren, dass z. B. beim Trimethylkarbinol Isobutylen gebildet wird, weswegen K immer grösser wird. Bei diesen Alkoholen geht nur der Anfang des Versuches regelmässig genug, so dass wir für den Trimethylkarbinol die Konstante 85 aus den drei ersten Versuchen und für den Dimethyläthylenkarbinol aus den zwei ersten Versuchen die Konstante 61 annehmen.

Im grossen ganzen weist die Bildungsgeschwindigkeit der Äther dieselben Regelmässigkeiten auf, wie es von Prof. N. Menschutkin für die Bildung der Ester und der Amine gezeigt war. Methylalkohol hat die grösste Konstante. Der Grösse der letzteren nach folgen sodann die primären aliphatischen Alkohole, mit denen der normalen Struktur beginnend, sodann die sekundären und endlich die tertiären Alkohole. Um diese Beziehungen besser begründen zu können, geben wir in der folgenden die Zusammenstellung der von uns bei den Äthern gewonnenen Resultate mit denen des Herrn N. Menschutkin. Die erste Kolumne enthält die Namen der Alkohole, deren Derivate untersucht werden; die zweite Kolumne die Konstanten der Ätherbildung; in der dritten Kolumne sind dieselben Konstanten im Verhältnis zu der Konstante des Methylalkohols, die = 100 gesetzt ist, gegeben. Die vierte und fünfte Spalte enthalten die von N. Menschutkin ermittelten Konstanten für Ester- und Aminbildung, auch auf die Konstante der Methylverbindung, = 100 gesetzt, bezogen.

	Äther		Ester	Amine
Methylalkohol, $CH_3.OH$	2310	100	100	100
Äthylalkohol, $CH_3—CH_2.OH$	1130	48·9	48·4	45·8
Propylalkohol, $CH_3—CH_2—CH_2.OH$	813	35·2	43·2	45·5
Isobutylalkohol, $(CH_3)_2CH—CH_2.OH$	494	21·4	35·9	33·2
Isoamylalkohol, $(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2OH$	546	23·6	—	35·9
Oktylalkohol, $CH_3—[CH_2]_6—CH_2.OH$	420	16·2	33·7	—
Allylalkohol, $CH_2=CH—CH_2.OH$	649	28·1	25·6	24·1
Benzylalkohol, $C_6H_5—CH_2.OH$	346	14·9	25·0	12·0
Isopropylalkohol, $CH_3—CH.OH—CH_3$	373	16·1	13·2	15·1
Methylhexylkarbinol, $CH_3—CH.OH—C_6H_{13}$	105	4·6	8·1	—
Trimethylkarbinol, $(CH_3)_3C.OH$	85	3·7	0·8	3·7
Dimethyläthylkarbinol, $(CH_3)_2(C_2H_5)C.OH$	61	2·6	—	3·2

Die Tabelle giebt die Bestätigung der allgemeinen Beziehungen der Konstanten mit der Struktur der Alkohole; auf einige wenige Einzelheiten, soviel das nicht umfangreiche Beobachtungsmaterial gestattet, möchten wir noch verweisen.

Die erste Bemerkung hat zum Gegenstand den Einfluss der Struktur der aliphatischen Alkohole auf deren Geschwindigkeitskonstanten. Bei der Untersuchung der Umsetzungsgeschwindigkeit der primären Amine mit Bromallyl hat Herr Menschutkin[1]) gezeigt, dass die Grösse der Geschwindigkeitskonstanten von der Anzahl der Seitenketten und deren

[1]) loc. cit.

Entfernung von der Amingruppe der Amine abhängig ist. Für den ersten Teil dieses Satzes geben die kleinen Konstanten der sekundären und tertiären Alkohole auch in diesem Fall Zeugnis ab, und da diese Regel schon mehrfach geprüft war, so wollen wir bei ihr nicht länger verweilen. Anders ist es mit der zweiten Hälfte der Regel, die den Abstand der Seitenkette von der Gruppe, in welcher die Substitution erfolgt, bespricht; da noch wenige Beispiele solchen Einflusses konstatiert sind, so mögen die oben ermittelten Konstanten des Isobutyl- und des Isoamylalkohols aufgeführt werden im Vergleich mit den Konstanten des Isobutyl- und Isoamylamins.

	K		K
$NH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	33·2	$OH-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	21·4
$NH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	35·9	$OH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	23·6

Obgleich mit einer längeren Hauptkette, giebt der Isoamylalkohol oder dessen Amin grössere Umsetzungsgeschwindigkeiten als Isobutylalkohol oder dessen Amin, eben weil in letzteren Verbindungen die Seitenkette in kleineren Entfernungen von der Hydroxyl- oder Aminogruppe in der Hauptkette sich befindet.

In der zweiten Bemerkung wollen wir auf den Umstand aufmerksam machen, dass die Konstanten der aliphatischen Äther sehr viel schneller kleiner werden in der homologen Reihe, als die Konstanten der Ester- oder Aminbildung. So z. B. ist für den Isobutylalkohol die Konstante der Atherbildung 21·4 und diejenigen der Ester- und Aminbildung 35·1, resp. 33·2. Die Ursache dieser Verschiedenheiten ist in dem Umstand zu erblicken, dass die Ester- und Aminbildung in unverändertem, flüssigem Medium (Benzol) erfolgt, wohingegen bei der Ätherbildung das flüssige Medium bei jedem Versuch sich verändert. Nach den Versuchen von Herrn N. Menschutkin[1]) verhalten sich die Alkohole als flüssige Medien sehr ungleich; bei der Vereinigung des Triäthylamins mit Jodäthyl bei 100° stellten die Alkohole folgende Reihe dar, wobei die Konstante der Verbindung in Methylalkohol = 100 gesetzt ist.

	k
Methylalkohol	100
Äthylalkohol	70·9
Isobutylalkohol	50·0
Allylalkohol	83·9
Benzylalkohol	25·7

[1]) Loc. cit.

Auf diesen Daten fussend kann man die Vermutung aussprechen, dass bei der Ätherbildung der Einfluss des Alkohols als Medium ein sehr verschiedener ist und speziell in der aliphatischen Reihe bei Vergrösserung des Molekulargewichts der Alkohole unvorteilhafter wird, was die kleineren Konstanten der Ätherbildung im Vergleich mit den Konstanten der Ester und der Aminbildung zur Folge hat. Den Einfluss des Mediums sieht man sehr schön an den Konstanten der Ätherbildung für den Allyl-, sowie Benzylalkohol. Der erste stellt ein vorzügliches Medium, hingegen der zweite ein für die Reaktion unvorteilhaftes Medium dar: die Konstante der Ätherbildung für den ersten ist 28·1, für den zweiten 14·9. Bei der Esterbildung geben diese Alkohole fast gleiche Konstanten: 25·6 und 25·0. Die Grösse der Ätherbildung ist nicht nur durch die Struktur der Kohlenstoffkette bedingt, sondern auch durch den in derselben Richtung sich abspielenden Einfluss desselben Alkohols als flüssiges Medium. Eine solche Methode, den Effekt der Struktur der Kohlenstoffkette zu vergrössern, ist besonders für die Untersuchung der feineren Isomerien vorteilhaft.

Zusammenfassung.

1. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Sulfobenzolester auf 15 Moleküle der Alkohole wird die Reaktion der Ätherbildung monomolekular.

2. Die Konstanten der Ätherbildung sind die grössten für die primären Alkohole der aliphatischen Reihe. Methylalkohol zeigt die grösste Konstante: bei der Bildung der Kohlenstoffkette in den höheren Alkoholen werden die Konstanten kleiner, und die Verminderung erfolgt regelmässig mit dem Eintritt der Seitenketten und deren grösserem oder geringerem Abstand von der alkoholischen Hydroxylgruppe.

3. Die Grösse der Konstanten der Ätherbildung ist nicht nur durch die Struktur der Kohlenstoffkette des Alkohols, sondern auch durch den in derselben Richtung sich abspielenden Einfluss desselben Alkohols als flüssigen Mediums bedingt.

Zur Frage über den Einfluss chemisch indifferenter Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeiten.

Von

N. Menschutkin.

In den letzten Jahren habe ich beim Studium der Bildungsgeschwindigkeiten der Ester, der Amide, der Amine und der Äther viele Regelmässigkeiten kennen gelernt zwischen der Struktur der Kohlenstoffkette, der in die Reaktion eingehenden organischen Verbindungen und den dabei beobachteten Geschwindigkeiten. Um einen regelmässigeren Verlauf dieser Reaktionen zu erzielen, sind sie in Gegenwart von sogenannten indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Aceton) ausgeführt. Indessen ist bis jetzt der Einfluss dieser Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht aufgeklärt. Die physikalischen Eigenschaften der flüssigen Medien stehen nur in entfernter Beziehung zu den Reaktionsgeschwindigkeiten. Die chemischen Eigenschaften dieser Medien, obgleich von hervorragendem Einfluss, erklären die Einzelheiten lange nicht immer. Man sollte denken, dass hierbei nur die sogenannte dissociierende (ionisierende) Kraft (Medialenergie nach Brühl) der Medien ins Spiel käme: es müsste, wenn es so wäre, dieselbe Geschwindigkeitsskala für verschiedene Reaktionen in denselben Lösungsmitteln vorhanden sein. Dem ist aber nicht so: bei der Verbindung des Triäthylamins mit dem Äthyljodür erweist sich Aceton als eins der aktivsten Medien, wo hingegen bei der Verbindung des Äthyljodürs mit dem Äthylsulfür, nach Carrara, als eins der trägsten Lösungsmittel. Die Beziehungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedener Konzentration in einem und demselben Lösungsmittel erweisen sich zunächst als sehr kompliziert, nur bei schwachen Konzentrationen verschwindet der spezielle Einfluss des Lösungsmittels, und das Verdünnungsgesetz $KV =$ konst. tritt in Kraft[1]). Sind mehrere Lösungsmittel vorhanden, so sind die Erscheinungen noch komplizierter. In anbetracht der Kompliziertheit der Vorgänge, die bei Anwendung der indifferenten Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwin-

[1]) $K =$ Geschwindigkeitskonstante, $V =$ Volum; siehe L. Omeljansky, Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **24**, 647.

digkeiten sich äussern, wurde der Wunsch rege, zu erforschen, in welchem Masse die von mir ermittelten Regelmässigkeiten, betreffend ihren Zusammenhang mit der Struktur der Kohlenstoffkette der organischen Verbindungen, von den angewandten indifferenten Lösungsmitteln abhängig sind und einen Einblick in die chemische Wechselwirkung der chemischen Stoffe überhaupt bei flüssigem Zustande gestatten.

Die aufgestellte Frage glaubte ich in solcher Weise beantworten zu können, indem ich eine der erkannten Regelmässigkeiten in den Geschwindigkeitskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln erforschte. Ist die Regelmässigkeit nur durch die Struktur der Kohlenstoffkette bedingt, so wird man bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel zu demselben Resultate kommen. Ich habe die von mir unlängst beschriebenen Regelmässigkeiten über den Einfluss der Seitenketten auf die Verteilung der Reaktionsgeschwindigkeit im Benzolring[1]) zur Prüfung gewählt.

I.

Eine der Reaktionen, die ich vorgeschlagen habe zur Unterscheidung der Aminogruppe im Benzolrest und in der offenen Kette, ist die Geschwindigkeitsbestimmung bei der Einwirkung des Bromallyls und des Brommethyls (15 Vol. Benzol als Lösungsmittel, Temperatur 100°). Ist die Aminogruppe in der offenen Kette, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung des Brommethyls sehr viel grösser als die bei der Einwirkung des Bromallyls erhaltene. Dieses gilt auch von den aromatischen Aminen, in welchen die Aminogruppe in der offenen Seitenkette sich befindet. Um die Grösse des Unterschiedes zu fixieren, entnehme ich meiner letzten Arbeit folgende Geschwindigkeitsbestimmungen:

Lösungsmittel: Benzol.

	Konstante bei der Einwirkung von C_3H_5Br	Konstante bei der Einwirkung von CH_3Br
Benzylamin, $C_6H_5—CH_2—NH_2$	997	2722
w-Mesitylamin, $C_6H_2(CH_3)_2—CH_2—NH_2$	1718	4565

Wie man sieht, ist die Konstante bei der Einwirkung des Brommethyls mehr als zweimal grösser als diejenige bei der Einwirkung des Bromallyls.

Befindet sich die Aminogruppe bei dem Kohlenstoffatom des Benzolkerns, so bekommen wir, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, entgegengesetzte Beziehungen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2966.

Lösungsmittel: Benzol.

	Konstante C_3H_5Br	Konstante CH_3Br
Anilin, $NH_2—C_6H_5$	68	24
Methylanilin, $(CH_3)HN—C_6H_5$	504	163
Orthotoluidin, $H_2N—C_6H_4(CH_3)$	54	13
Metatoluidin	445	86
Paratoluidin	96	52
v-Orthoxylidin, $H_2N—C_6H_3(CH_3)_2$	400	51
as-Metaxylidin	235	30
Pseudocumidin, $H_2N—C_6H_2(CH_3)_3$	174	46

Wie man sieht, sind die Konstanten von CH_3Br 2 bis 8 Mol. kleiner als diejenigen des C_3H_5Br. Da ich keine einzige Ausnahme gefunden habe, so habe ich die kombinierte Geschwindigkeitsbestimmung mit C_3H_5Br und CH_3Br vorgeschlagen, um die Aniline, mit der Aminogruppe bei dem Kohlenstoffatom des Kerns, von Aminen, in welchen die Aminogruppe sich in offener Kette befindet, zu unterscheiden. Um eine grössere Beweiskraft dieser Regel zu geben, habe ich dieselbe Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Zunächst wollen wir die Resultate angeben, die in Acetonlösung erhalten wurden.

Die Versuchsbedingungen mit Aceton als Lösungsmittel waren die nämlichen wie mit der Benzollösung: einem Volum der reagierenden Mischung wurden 15 Vol. Aceton zugegeben und die Reaktion bei 100° ausgeführt. Besondere Versuche zeigten, dass zwischen Aceton und CH_3Br sowie C_3H_5Br bei den Bedingungen des Versuchs keine Wechselwirkung eintritt. Die Resultate mit denselben Anilinen ausgeführt, sind in der folgenden Tabelle gegeben.

Lösungsmittel: Aceton.

	Konstante C_3H_5Br	Konstante CH_3Br	
Methylanilin, $(CH_3)HN—C_6H_5$	368	266	Kleiner als die Konstante C_3H_5Br
Metachloranilin, $H_2N—C_6H_4Cl$	2154	1300	
Anilin, $H_2N—C_6H_5$	1719	1816	Beide Konstanten sind gleich
Metatoluidin, $H_2N—C_6H_4(CH_3)$	1734	1873	
Paratoluidin	2756	2886	
Orthotoluidin	863	1172	Grösser als die Konstante C_3H_5Br
as-Metaxylidin, $H_2N—C_6H_3(CH_3)_2$	1295	1735	
v-Orthoxylidin	1522	2032	

Die Geschwindigkeitskonstanten in der Acetonlösung sind absolut viel grösser als die in der Benzollösung erhaltenen, was nach früheren Versuchen zu erwarten war. Was nun die Regelmässigkeit anbelangt, die in der Benzollösung gefunden wurde, so findet man sie in der Acetonlösung nicht wieder, und die Konstanten nach CH_3Br sind bald kleiner, bald grösser als die Konstanten C_3H_5Br, bald sind beide Kon-

stanten gleich. Eine solche Verschiedenheit der Resultate, in anbetracht der Analogie der Reaktion, machte die Vermutung rege, dass vielleicht dieselbe in Acetonlösung unregelmässig verlaufe, worauf auch die oben erwähnten Versuche Carraras über die Verbindung des Äthylsulfids mit Jodäthyl in Aceton hindeuten. Diese Vermutung hat sich als richtig erwiesen.

Um die Voraussetzung, um die es sich handelt, zu prüfen, habe ich für eine der in obigen Tabellen enthaltenen Verbindungen die Reaktion mit C_3H_5Br und CH_3Br in verschiedenen Lösungsmitteln bei vollkommen gleichen Bedingungen ausgeführt. Als Untersuchungsobjekt habe ich Orthotoluidin gewählt, da für diese Verbindung in Benzol- und Acetonlösung die Geschwindigkeitskonstanten sich umgekehrt verhalten, in Benzollösung verhalten sie sich wie 54:13 und in Acetonlösung wie 863:1172. Die gewählten Lösungsmittel gehören verschiedenen chemischen Funktionen an, um deren Einfluss auf die uns interessierende Frage zu erblicken.

Orthotoluidin.

Lösungsmittel:	Konstante C_3H_5Br	Konstante CH_3Br
Benzol, C_6H_6	54	13
Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$	51	13
Bromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$	519	249
Acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_3$	1267	929
Norm. Propylalkohol, $C_3H_7(OH)$	7477	3170
Methylalkohol, $CH_3(OH)$	16944	3359

Diese Versuche geben keine zweideutige Antwort. Ungeachtet, dass die Lösungsmittel verschiedenen chemischen Funktionen angehören, ungeachtet, dass die Geschwindigkeitskonstanten sich in maximo wie 1:332 verhalten, in allen untersuchten Lösungsmitteln ist die Konstante CH_3Br um einige Mol. kleiner als die Konstante C_3H_5Br. Es ist also anzunehmen, dass dieses Verhalten ein Merkmal der Struktur des Benzolkerns ist und zur Unterscheidung der Aniline der aromatischen Amine dienen kann. Zur Unterscheidung muss man nur ein solches Lösungsmittel wählen, bei welchem man keine unregelmässigen Wirkungen kennt. Versuche in Acetonlösung sind nach dem oben Gesagten von der Erforschung der Reaktionsgeschwindigkeiten in Beziehung der Struktur organischer Verbindungen, wo nötig, auszuschliessen[1]). Indem

[1]) Vielleicht wird es hier am Platze sein, diese neue Serie der Versuche über den Einfluss der chemischen Natur der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Reaktion des Orthotoluidins mit Bromallyl mit den früheren derartigen Versuchen zu vergleichen. Auch in diesem Falle zeigen die Kohlenwasserstoffe die kleinsten Geschwindigkeiten; dieselben sind grösser bei der Haloidverbindung

somit die Strukturfragen nach den Regelmässigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt werden können, kann es nicht geleugnet werden, dass ein indifferentes Lösungsmittel, wie Aceton, die Reaktionsgeschwindigkeit so stark beeinflussen kann, dass eine Verschiebung des Maximums der Geschwindigkeit in manchen Fällen erfolgt.

II.

Die Untersuchung der Benzolverbindungen hat weiter ergeben, dass bei diesen Verbindungen der Einfluss der Seitenketten auf die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr viel komplizierter sich gestaltet, als es bei den aliphatischen Verbindungen, also mit offenen Ketten der Fall ist. Zur Besprechung dieser Regelmässigkeiten gehen wir über:

Biderivate des Benzols. Wird von den zwei Seitenketten dieser Verbindung, eine Kette[1]), z. B. die Aminogruppe der Aniline, als fixiert angenommen, so nimmt die andere Seitenkette, in unserem Falle CH_3, die drei möglichen Stellen: ortho, meta und para hinsichtlich der Aminogruppe. Es sind sechs Richtungen der Verteilung der Reaktionsgeschwindigkeit, die zwei Typen bilden, möglich, in der Voraussetzung, dass alle drei Plätze, welche die zweite Seitenkette im Benzolmolekül einnimmt, gleichwertig sind. Diese sechs Richtungen sind in folgender Zusammenstellung gegeben: Die Striche bedeuten die zwischen dem Maximum und Minimum intermediären Geschwindigkeiten:

	Ortho	*Meta*	*Para*	
1.	Minimum	Maximum	—	Erster Typus mit hervorragender Metastellung.
2.	—	Maximum	Minimum	
3.	Maximum	Minimum	—	
4.	—	Minimum	Maximum	
5.	Maximum	—	Minimum	Zweiter Typus mit intermediärer Metastellung.
6.	Minimum	—	Maximum	

In meiner Abhandlung, diese Regelmässigkeiten betreffend[1]) habe ich angegeben, und H. C. Lobry de Bruyn hat es vervollständigt,

des Naphtalins und erreichen das Maximum bei dem Gebrauch der Alkohole. In einem Punkte weichen die neuen Versuche von den alten ab, nämlich betreffs des Einflusses der Ketone: bei der Einwirkung des Triäthylamins treffen wir in diesem Falle grössere Geschwindigkeiten als bei den aliphatischen Alkoholen, jetzt aber haben wir die umgekehrte Beziehung.

[1]) In der Abhandlung: „Über den Einfluss der Seitenketten auf die Verteilung der Umsetzungsgeschwindigkeit im Benzolring“ (Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2966) habe ich statt sechs nur vier Richtungen angegeben, worauf H. C. Lobry de Bruyn (Rec. d. travaux **18**, 9. 1899) sehr richtig aufmerksam gemacht hat. Zu dieser Äusserung muss ich aber bemerken, dass ich mein Versäumnis schon

dass man in den Reaktionen der aromatischen Verbindungen alle diese sechs Richtungen der Geschwindigkeitsverteilung findet. Ich habe die Einwirkung des Bromallyls auf die drei isomeren Toluidine in Benzollösung untersucht, und zwar mit folgendem Resultat:

Lösungsmittel: Benzol.

Orthotoluidin	Metatoluidin	Paratoluidin
54	445	96

Die Verteilung der Geschwindigkeit entspricht der ersten Richtung des ersten Typus mit dem Maximum für die Metastellung. Es galt auch in diesem Fall, den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel auf die gefundene Regelmässigkeit zu prüfen. Diese Versuche sind in der folgenden Zusammenstellung gegeben, wobei die maximalen Geschwindigkeiten in der Reihe der isomeren Toluidine unterstrichen sind, um leichter die Regelmässigkeit zu zeigen.

Lösungsmittel	Orthotoluidin	Metatoluidin	Paratoluidin
Benzol	54	445	96
Bromnaphtalin	519	1993	949
Aceton	863	1734	2756
Acetophenon	1267	2234	3392
Propylalkohol	7477	15849	22982

Ein Blick auf diese Tabelle ist genügend, um zu sehen, dass auch bei diesen Versuchen das Lösungsmittel einen bedeutenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten ausübt: das Maximum der Geschwindigkeit erleidet eine Verschiebung und ist bald bei dem Metatoluidin, bald bei dem Paratoluidin. Eine Erklärung zu geben, ist recht schwierig, umsomehr als bei den Triderivaten des Benzols keine Verschiebungen des Maximums der Geschwindigkeiten vorkommen.

Triderivate des Benzols. Um bei den Triderivaten des Benzols, zu welchen die Xylidine gehören, die Isomerie auf Verschiebung nur einer der drei Seitenketten zurückzuführen, muss man die anderen zwei Seitenketten sich als fixiert denken. Indem ich auf meine zitierte Abhandlung der Berliner Berichte verweise, in welcher diese Frage des längeren besprochen worden ist, möchte ich nur anführen, dass die sechs isomeren Xylidine zwei Gruppen bilden: Die Orthoreihe der Xylidine, in welcher als fixiert die Aminogruppe (auf 1) und die eine Methylgruppe (auf 2 oder 6) und die Metareihe der Xylidine, in welcher die Aminogruppe (auf 1) und die Methylgruppe in der Metastellung

längst bemerkt und in der Fussnote zur Abhandlung von N. Nagornoff: „Über die Einwirkung einiger Amine auf die isomeren Bromnitrobenzole“ (Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **29**, 705. 1897) richtig gestellt habe.

fixiert ist. Die zwei Xylidinreihen wurden mit Bromallyl behandelt und die Geschwindigkeit der Reaktion in Benzollösung, sowie in Acetonlösung bestimmt.

Orthoreihe der Xylidine.

Lösungsmittel	Diorthoxylidin (*v*-Metaxylidin)	Orthometaxylidin (*v*-Orthoxylidin)	Orthoparaxylidin (*as*-Metaxylidin)
Benzol	129	400	235
Aceton	—	1522	1295

Metareihe der Xylidine.

	Metaorthoxylidin (*p*-Xylidin)	Dimetaxylidin (*s*-Metaxylidin)	Metaparaxylidin (*as*-Orthoxylidin)
Benzol	185	209	707
Aceton	900	1919	2536

Bei den Xylidinen bemerken wir keine Verschiebungen des Maximums der Geschwindigkeit: Bei Gegenwart der sich so stark differierenden Lösungsmitteln, wie Benzol und Aceton, finden wir in den beiden isomeren Reihen der Xylidine, das Maximum bei dem *v*-Orthoxylidin, resp. bei dem *as*-Orthoxylidin. Und doch sind ja die Xylidine in jeder Hinsicht den Toluidinen analog, bei welchen wir die Verschiebungen des Maximums bemerkten. Die indifferenten Lösungsmittel erweisen sich somit in ihrer Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeiten, auch bei analogen Reaktionen, manchmal verschieden. Es drängt sich die Frage auf, ob es überhaupt statthaft ist, die Regelmässigkeiten der Umsetzungsgeschwindigkeiten unter Anwendung indifferenter Lösungsmittel zu erforschen? Auf diese Frage eine Antwort zu geben, werden wir derart versuchen, dass wir die chemische Umsetzung in flüssigen Systemen, also zwischen flüssigen oder geschmolzenen Verbindungen besprechen.

III.

Indem wir uns zum Studium der chemischen Umsetzung in flüssigen Systemen wenden, glauben wir nicht überflüssig zu bemerken, dass wir nur Reaktionen besprechen, die denjenigen analog sind, welche wir studiert haben, d. i. die Reaktionen, die sich zwischen den organischen Verbindungen, die keine Elektrolyte sind, abspielen.

Betrachten wir eine chemische Umsetzung zweier flüssiger Verbindungen bei Abwesenheit eines indifferenten Lösungsmittels, so ist prinzipiell kein Unterschied zu bemerken zwischen dieser Umsetzung und derjenigen in Gegenwart eines Lösungsmittels. Die beiden aufeinander einwirkenden Verbindungen, sowie die flüssigen Produkte der

Reaktion bilden das flüssige Medium, in welchem der chemische Prozess sich entwickelt. Nimmt man eine der einwirkenden Verbindungen im Überschuss, so bekommen wir ein flüssiges Medium, welches sehr verschieden die Geschwindigkeit der chemischen Prozesse beeinflussen kann. In der Abhandlung von W. Sagrebin: „Über die Geschwindigkeit der Ätherbildung", war gezeigt, dass bei der Reaktion des Sulfobenzolesters auf die Alkohole der Überschuss der letzteren die Geschwindigkeit der Reaktion, in derselben Weise wie die Struktur des Alkohols, erhöhend oder erniedrigend, beeinflussen kann. Meine älteren Versuche über die Bildung des Acetanilids aus Anilin und Essigsäure haben gezeigt, dass bei Gegenwart eines Überschusses des Anilins die Umsetzungsgeschwindigkeit verlangsamt, in Gegenwart eines Überschusses an Essigsäure im Gegenteil erhöht wird. Man sieht, dass auch ohne Anwendung von indifferenten Lösungsmitteln das flüssige Medium, von den reagierenden Verbindungen gebildet, die Geschwindigkeit des chemischen Prozesses in beiden Richtungen beeinflussen kann, ganz ebenso wie es die verschiedenen indifferenten Lösungsmittel bewirken. Die Analogie ist eine vollständige.

Man könnte entgegnen, dass alle die oben angeführten analogen Erscheinungen bei der chemischen Umsetzung ohne Lösungsmittel sich bei Überschuss einer der reagierenden Verbindungen ereignen; es lässt sich aber zeigen, dass auch bei der Einwirkung der Verbindungen in dem molekularen Verhältnis, wie es diese oder jene Reaktion fordert, die Bedingungen, bei denen die Umsetzung erfolgt, dieselben sind. Angenommen, es reagiert eine äquimolekulare Mischung zweier Verbindungen, die wie Anilin und Essigsäure, im oben angeführten Beispiele, entgegengesetzt die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusse. Je nach der Kraft der entgegengesetzten Einflüsse wird in diesem Fall ein Resteffekt erfolgen. Wirken die reagierenden Substanzen als Medium auf die Umsetzungsgeschwindigkeit in analoger Weise, so summieren sich ihre Effekte; die Geschwindigkeit wird erhöht oder herabgedrückt. Die Analogie mit den Vorgängen in Gegenwart von Lösungsmitteln ist auch in diesem Fall eine innige.

Um diese letzteren Schlüsse zu prüfen, habe ich eine Reaktion quantitativ auf ihre Geschwindigkeit in der isomeren Reihe verfolgt. Um den vorherbeschriebenen Versuchen näher zu bleiben, bin ich wiederum bei den Toluidinen und Xylidinen stehen geblieben und habe ihre Acetylierung bei Einwirkung von Essigsäure verfolgt. Wie wird die Verteilung der Geschwindigkeit in diesem Falle, also ohne Lösungsmittel, ausfallen?

Äquimolekulare Mischungen von Essigsäure und den genannten Anilinen wurden, in kleinen Glasröhren eingeschmolzen, in Anilindampf auf 183° die nötige Zeit erwärmt. Der Gang der Acetylierung war durch Titrieren mit Barytwasser und Phenolphtaleïn verfolgt. Es wurden zwei Zeitmomente für die Acetylierung eines jeden Anilins auserwählt, nämlich 30 Minuten und 10 Stunden. Für manche rasch reagierende Aniline erreichen wir bei dem letztgenannten Zeitmomente schon die Grenze der Reaktion; für die sehr träge reagierenden Orthoverbindungen auch nach 10 Stunden nicht. Da die Bedingungen der Reaktion eine Konstante zu berechnen nicht gestatten, so sind nur die Prozente der fortschreitenden Acetylierung angegeben. In den Tabellen sind die Maxima der Umsetzung unterstrichen.

Toluidine.

	Orthotoluidin	Metatoluidin	Paratoluidin
30 Minuten	42·62 %	58·68 %	67·52
10 Stunden	65·65 „	78·38 „	81·63

Xylidine der Orthoreihe.

	Diorthoxylidin (*v*-Metaxylidin)	Orthometaxylidin (*v*-Orthoxylidin)	Orthoparaxylidin (*as*-Metaxylidin)
30 Minuten	—	53·22 %	49·85 %
10 Stunden	—	71·94 „	71·94 „

Xylidine der Metareihe.

	Metaorthoxylidin (Paraxylidin)	Dimetaxylidin (*s*-Metaxylidin)	Metaparaxylidin (*as*-Orthoxylidin)
30 Minuten	42·18 %	60·37 %	66·75 %
10 Stunden	67·10 „	— „	95·85 „

Die Resultate der Acetylierung der isomeren Toluidine und Xylidine zeigen, dass auch diese Reaktion für die isomeren Basen sehr verschiedenartig, je nach ihrer isomeren Form, verläuft, jedoch so, dass die Geschwindigkeiten vollkommen mit denen, welche bei der Einwirkung von Bromallyl (bei Gegenwart des indifferenten Lösungsmittels) auf die nämlichen Basen erhalten waren, gleichartig sind. Vergleichsweise wollen wir anführen, dass die Verbindungen der Orthoreihe, welche die kleineren Konstanten gaben, auch die kleinsten Prozente der Acetylierung geben; *as*-Orthoxylidin, das die grösste Konstante bei Einwirkung des Bromallyls gab, geht fast vollständig in das Acetylderivat über. Auch ist die Verteilung der Geschwindigkeit der Acetylierung in den Reihen der isomeren Basen dieselbe, welche wir bei der Einwirkung des Bromallyls antrafen: in der Reihe der Toluidine

ist das Minimum bei dem Orthotoluidin und das Maximum bei der Paraverbindung; die Xylidine der Orthoreihe, das Maximum der Geschwindigkeit, ist bei der Metaverbindung und in der Metareihe bei der Paraverbindung. Die Acetylierung, eine Reaktion, die wir erwählt haben, um die Geschwindigkeitsverteilung in den Reihen der isomeren Aniline ohne Lösungsmittel zu studieren, giebt genau dieselben Resultate wie die Einwirkung des Bromallyls auf die nämlichen Verbindungen in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln.

Diesen Schluss wird man wohl verallgemeinern dürfen und sagen, dass die Reaktionen in flüssigen Medien vollkommen gleich ist, ob sie in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln oder bei deren Abwesenheit verlaufen. In anbetracht der bei manchen Lösungsmitteln bemerkten Verschiebungen des Maximums der Geschwindigkeit schien es mir notwendig, die Verteilung der Geschwindigkeit der Acetylierung bei verschiedener Beschaffenheit des flüssigen Mediums zu bestimmen. Wie oben gesagt war, verlangsamt ein Überschuss von Anilin die Acetanilidbildung und ein Überschuss von Essigsäure beschleunigt dieselbe. Dieselben Versuche wurden mit den drei isomeren Toluidinen ausgeführt.

Toluidine.

Basisches Medium: 4 Mol. Toluidin auf 1 Mol. Essigsäure.

	Orthotoluidin	Metatoluidin	Paratoluidin
10 Minuten	17·91	33·15	43·78
20 „	28·28	50·75	58·50
30 „	36·58	59·25	67·17

Saures Medium: 1 Mol. Toluidin auf 2 Mol. Essigsäure.

5 Minuten	27·02	37·38	67·30
10 „	42·10	71·20	81·28
15 „	75·10	82·96	—

Wie zu erwarten war, drückt ein Überschuss der Toluidine die Geschwindigkeit der Acetylierung herab, ein Überschuss der Säure erhöht dieselbe. In beiden entgegengesetzt wirkenden Medien ist aber die Verteilung in der Reihe der isomeren Toluidine dieselbe, wie bei den früheren Versuchen.

Zusammenfassung.

1. Chemische Umsetzungen der organischen Verbindungen in flüssigen Systemen verlaufen vollkommen analog, ob die Verbindungen unmittelbar oder in Gegenwart indifferenter organischer Lösungsmittel aufeinander einwirken.

2. Die Regelmässigkeit der Verteilung der Geschwindigkeit bei den oben studierten Reaktionen der aromatischen Verbindungen sind durch ihre Struktur hervorgerufen, resp. durch den in ihnen enthaltenen Benzolring und durch die verschiedene gegenseitige Lage der Seitenketten. Dieselben Regelmässigkeiten sind sowohl bei Gegenwart als bei Ausschluss der indifferenten Lösungsmittel konstatiert worden.

3. Da es in Gegenwart eines Lösungsmittels möglich ist, regelmässiger die chemische Umsetzung zu führen und deren Geschwindigkeitskonstante zu messen, ist das Studium der Regelmässigkeiten der Umsetzungsgeschwindigkeiten genauer unter Anwendung eines indifferenten Lösungsmittels auszuführen.

4. In der Reihe der aromatischen Verbindungen, deren Isomerie durch die verschiedene gegenseitige Lage der Seitenketten bedingt ist, kann die Anwendung einiger indifferenter Lösungsmittel eine Verschiebung des Maximums der Geschwindigkeit zur Folge haben.

5. Es ist in solchen Fällen notwendig, die für ein Lösungsmittel gefundene Geschwindigkeitsverteilung durch Anwendung eines anderen Lösungsmittels zu kontrollieren, wobei man ein solches Lösungsmittel wählt, welches das vorteilhafteste Medium für die zu studierende Reaktion darstellt, nicht speziell das Maximum der Geschwindigkeit giebt, sondern auf die Veränderung der Geschwindigkeit in derselben Richtung, in welcher der zu studierende Faktor der chemischen Struktur einwirkt.

Universität St. Petersburg.

Bemerkung zur „Thermodynamischen Theorie der Kapillarität von van der Waals“[1]).

Von

G. Bakker.

1. Kritisches.

Für die Energie der Masseneinheit in einem Punkte der Kapillarschicht bei parallelen, ebenen Schichten mit kontinuierlicher Dichteänderung findet van der Waals:

$$\varepsilon = C - a\varrho - \frac{c_2}{2!}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{c_4}{4!}\frac{d^4\varrho}{dh^4} - \text{u. s. w.} \qquad (1)$$

C ist für eine bestimmte Temperatur eine Konstante, und a, c_2, c_4 u. s. w. sind Integrale, welche nur von der Kräftefunktion zwischen zwei Massenpunkten abhängig sind. Bei allen Betrachtungen, ausgenommen im letzten Kapitel, werden die letzten Glieder, welche Differentialquotienten der vierten und höherer Ordnung enthalten, immer vernachlässigt, und es wird geschrieben:

$$\varepsilon = C - a\varrho - \frac{c_2}{2!}\frac{d^2\varrho}{dh^2}.$$

van der Waals bemerkt hierüber[2]): „Eine grosse Schwierigkeit liegt in der Entscheidung, ob mit genügendem Annäherungsgrad $\varepsilon = C - a\varrho - \frac{c_2}{2!}\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ gesetzt werden darf. Die aufeinanderfolgenden Koëffizienten c_4, c_6 etc. sind von einer derartigen Dimension, dass $\frac{c_6}{c_4}$ von der gleichen Grössenordnung wie $\frac{c_4}{c_2}$ und $\frac{c_2}{a}$ ist, und wir können diesem Quotienten also eine Dimension erteilen gleich dem Quadrat des Attraktionsradius. Doch ist es vielleicht möglich, dass die Faktoren, mit welchen die Grössen c_4, c_6 etc. multipliziert werden müssen, wachsen, so dass $\frac{d^2\varrho}{dh^2} : \varrho = \frac{d^4\varrho}{dh^4} : \frac{d^2\varrho}{dh^2} = \text{etc.}$ als umgekehrt proportional mit der zweiten Potenz der Dicke der Übergangsschicht betrachtet werden

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 657 (1894). Siehe auch Diese Zeitschr. **28**, 4 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **13**, 669 (1894).

können. Ob wir deshalb mit genügender Genauigkeit die Glieder $\frac{c_4}{4!}\frac{d^2\varrho}{dh^4}$ etc. vernachlässigen können, wird davon abhängig sein, ob die Dicke der Übergangsschicht als gross bezüglich dem Attraktionsradius betrachtet werden kann; und es dünkt mich, dass nichts gegen diese Annahme streitet. Im Gegenteil, optische Beobachtungen scheinen darauf hinzuweisen. Dennoch bleibt dies eine Frage, welche der genaueren Prüfung bedarf, sei es auch, dass ich mich einstweilen auf das Glied mit c_2 beschränken werde." Ohne die Frage nach der Vernachlässigung der Glieder $\frac{c_4}{4!}\frac{d^4\varrho}{dh^4}$ u. s. w. und ihre Abhängigkeit vom Verhältnis der Dicke der Übergangsschicht und des Attraktionsradius weiter zu diskutieren, glaube ich durch die folgenden Betrachtungen darzuthun, dass in Wirklichkeit die Glieder $\frac{c_4}{4!}\frac{d^4\varrho}{dh^4}$ etc. nicht vernachlässigt werden dürfen, wenn man für die Kapillarkräfte die Potentialfunktion wählt, welche van der Waals am Schlusse des letzten Kapitels für die wahre hält.

Sei V das Potential der Kapillarkräfte in einem Punkt der Übergangsschicht und V_1 das Potential im Inneren der homogenen Flüssigkeit, so findet man aus der Entwickelung auf Seite 668 **13**, 4 (1894), der Theorie von van der Waals unmittelbar:

$$V - V_1 = \int_0^h f(k)\,dh = -2a\varrho + 2a\varrho_1 - \frac{2c_2}{2!}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{2c_4}{4!}\frac{d^4\varrho}{dh^4} - \cdots$$

oder weil für den homogenen Teil der Flüssigkeit:

$$V_1 = -2a\varrho_1,$$

$$V + 2a\varrho = -\frac{2c_2}{2!}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{2c_4}{4!}\frac{d^4\varrho}{dh^4} - \cdots \qquad (2)$$

Die Vernachlässigung von van der Waals würde also geben:

$$V + 2a\varrho = -\frac{2c_2}{2!}\frac{d^2\varrho}{dh^2},$$

oder, weil die Potentialfunktion $-f\frac{e^{-\frac{z}{\lambda}}}{z}$ für c_2 den Wert $2a\lambda^2$ giebt:

$$V + 2a\varrho = -2a\lambda^2\frac{d^2\varrho}{dh^2} \qquad \left\{a = 2\pi f\lambda^2\right\}.$$

In einem vorhergehenden Aufsatze aber habe ich für die Differentialgleichung des Potentials in der Übergangsschicht gefunden:

$$V + 2a\varrho = \lambda^2 \frac{d^2V}{dh^2}\ ^{1}).$$

Also ist: $$\frac{d^2V}{dh^2} = -2a\frac{d^2\varrho}{dh^2},$$

oder: $$\frac{d^2(V+2a\varrho)}{dh^2} = 0.$$

$V + 2a\varrho$ wird also eine lineare Funktion von h, und wir setzen:

$$V + 2a\varrho = C_1 h + C_2.$$

Für $h = 0$ muss: $$V = -2a\varrho_1$$

sein, und wenn h_1 die Dicke der Übergangsschicht darstellt, wird für $h = h_1$: $$V = -2a\varrho_2.$$

Diese Bedingungen ergeben:

$$C_1 = 0 \quad \text{und} \quad C_2 = 0,$$

$$V + 2a\varrho = 0.$$

Also würde auch in der Übergangsschicht $V = -2a\varrho$ sein.

Es ist aber leicht zu zeigen, dass dieser Wert für V unzulässig ist, da auf diese Weise die Kapillarkonstante den Wert Null erhalten würde. Für diese wichtige Konstante habe ich nämlich gefunden[2]):

$$H = \frac{\lambda^2}{2a}\int_1^2 \left(\frac{dV}{dh}\right)^2 dh. \tag{3}$$

Durch partielle Integration wird:

$$H = -\frac{\lambda^2}{2a}\int_1^2 V\frac{d^2V}{dh^2}\,dh.$$

Ferner erhält man durch Substitution des Wertes $\lambda^2\frac{d^2V}{dh^2} = V + 2a\varrho$

$$H = -\frac{1}{2a}\int_1^2 V(V+2a\varrho)\,dh = -\frac{1}{2a}\int_1^2 V^2\,dh - \int_1^2 V\varrho\,dh.$$

Wäre nun $V = -2a\varrho$, so würde man erhalten:

$$H = -\frac{1}{2a}\int_1^2 4a^2\varrho^2\,dh + \int_1^2 2a\varrho^2\,dh = 0.$$

---

[1]) Statt ψ schreibe ich hier V, denn die thermodynamische Grösse $\varepsilon - \tau\eta$, welche gewöhnlich mit ψ bezeichnet wird, soll in diesem Aufsatz auch wiederholt betrachtet werden.

[2]) Vergl. meinen letzten Aufsatz in dieser Zeitschrift. Die Benutzung dieser Formel für H setzt voraus, dass der thermische Druck ein Skalar sei, was mit der van der Waalsschen Anschauung im Einklang ist.

Wählt man also die Potentialfunktion von van der Waals, so ist es nicht gestattet, die Glieder, welche Differentialquotienten vierter (und höherer) Ordnung enthalten, zu vernachlässigen.

Die Gleichung, woraus van der Waals die Dichteänderung in der Übergangsschicht diskutiert:

$$c_2 \frac{d^2\varrho}{dh^2} = f(\varrho) + \varrho \frac{df}{d\varrho} - \mu_1 = \psi' + pv - \mu_1, \qquad (4)$$

(l. c. Seite 672 Gleichung [1])

und welche ebenfalls aus der allgemeinen Gleichung:

$$c_2 \frac{d^2\varrho}{dh^2} + \frac{2c_4}{4!} \frac{d^4\varrho}{dh^4} + \cdots = f(\varrho) + \varrho \frac{df}{d\varrho} - \mu_1$$

durch Vernachlässigung der Glieder $\frac{2c_4}{4}; \frac{d^4c}{dh^4}$ etc. entstanden ist, wird also für die Potentialfunktion $-f\frac{e^{-\frac{z}{\lambda}}}{z}$ auch illusorisch. Wir können aber eine Differentialgleichung für V auffinden, welche für diese Grösse die Änderung in der Übergangsschicht auf ähnliche Weise berechnen lässt, wie die Differentialgleichung (4) für ϱ. Denn es ist:

$$V + 2a\varrho = -\frac{2c_2}{2!}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{2c_4}{4!}\frac{d^4\varrho}{dh^4} - ,$$

und wenn wir $\psi' + pv$ durch μ darstellen:

$$\mu - \mu_1 = \frac{2c_2}{2!}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{2c_4}{4!}\frac{d^4\varrho}{dh^4} - ,$$

Also ist:
$$V + 2a\varrho = \mu_1 - \mu \qquad (5)$$

Für die Potentialfunktion $-f\frac{e^{-\frac{z}{\lambda}}}{z}$ wird:

$$\lambda^2 \frac{d^2V}{dh^2} = V + 2a\varrho,$$

und deshalb ist:
$$-\lambda^2 \frac{d^2V}{dh^2} = \mu - \mu_1. \qquad (6)$$

Dieselbe Betrachtung, welche van der Waals für die Dichteänderung in der Kapillarschicht giebt (l. c. Fig. 1, S. 673), lehrt uns also hier die Abhängigkeit von $-V$ als Funktion von h.

Die allgemeine Differentialgleichung für ϱ, welche van der Waals im letzten Kapitel diskutiert, kann auf folgende Weise abgeleitet werden.

Sei θ der thermische Druck, so hat man:

$$-\varrho\, dV = d\theta.$$

Durch Differentiation:

$$\frac{dV}{dh} = -\frac{1}{\varrho}\frac{d\theta}{d\varrho}\frac{d\varrho}{dh}.$$

$$-\frac{d^2V}{dh^2} = \frac{1}{\varrho}\frac{d\theta}{d\varrho}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \left(\frac{1}{\varrho^2}\frac{d\theta}{d\varrho} - \frac{1}{\varrho}\frac{d^2\theta}{d\varrho^2}\right)\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2.$$

Weiter ist:

$$V = -\int\frac{d\theta}{\varrho} + c.$$

Durch Substitution dieser Werte in die Gleichung $\lambda^2\frac{d^2V}{dh^2} = V + 2a\varrho$ ergiebt sich:

$$-\frac{\lambda^2}{\varrho}\frac{d\theta}{d\varrho}\frac{d^2\varrho}{dh^2} + \lambda^2\left\{\frac{d\theta}{d\varrho} - \frac{1}{\varrho}\frac{d^2\theta}{d\varrho^2}\right\}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 = -\int\frac{d\theta}{\varrho} + c. \qquad (7)$$

Entnimmt man nun der Zustandsgleichung von van der Waals für θ den Wert: $\frac{RT\varrho}{1-b\varrho}$, so findet man leicht:

$$-\frac{RT\lambda^2}{\varrho(1-b\varrho)^2}\frac{d^2\varrho}{dh^2} + \frac{RT\lambda^2(1-2b\varrho)}{\varrho^2(1-b\varrho)^2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 =$$

$$-\frac{RT}{1-b\varrho} + RT\log\left(\frac{1-b\varrho}{\varrho}\right) + 2a\varrho + C.$$

Auch der folgende Weg ist möglich.

Die Grösse $\mu = \int v\,dp$ kann ebenso wie θ aus der Zustandsgleichung abgeleitet werden, und wir haben gefunden:

$$V + 2a\varrho = \mu_1 - \mu. \qquad \text{(Gleichung (5)}$$

Durch zweimalige Differentiation erhält man daraus:

$$\frac{d^2V}{dh^2} + 2a\frac{d^2\varrho}{dh^2} = -\frac{d\mu}{d\varrho}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{d^2\mu}{d\varrho^2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2$$

und durch Substitution in:

$$-\lambda^2\frac{d^2V}{dh^2} = \mu - \mu_1:$$

$$\lambda^2\left\{\frac{d\mu}{d\varrho} + 2a\right\}\frac{d^2\varrho}{dh^2} + \lambda^2\frac{d^2\mu}{d\varrho^2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 = \mu - \mu_1. \qquad (8)$$

Das ist aber wieder die Gleichung (9) (Seite 703) im Kapitel 15 der van der Waalsschen Theorie, wenn die Potentialfunktion $-f\frac{e^{-\frac{z}{\lambda}}}{z}$ gewählt wird, denn:

$$\mu = f \quad \text{und} \quad c = 2a\lambda^2.$$

Aus diesen Betrachtungen geht also hervor, dass das letzte Kapitel der Kapillartheorie von van der Waals von den

vorhergehenden getrennt bleiben muss; das heisst, wenn die Betrachtungen im letzten Kapitel einwandsfrei sind, so bedürfen die Berechnungen über Dichte und Kapillarenergie in den übrigen Kapiteln eine Änderung.

2. Bemerkung über den thermischen Druck in einem Punkte der Übergangsschicht.

In der Grundgleichung:

$$f(\varrho)+\varrho\frac{df}{d\varrho}-\mu_1-\frac{2c_2}{2!}\frac{d^2\varrho}{dh^2}-\frac{2c_4}{4!}\frac{d^4\varrho}{dh^4}-\cdots=0. \qquad \text{I}$$

der Theorie von van der Waals ist für eine homogene Phase $f(\varrho)=-\int p\,dv$ und $\varrho\frac{df}{d\varrho}=pv$, es ist also:

$$f(\varrho)+\varrho\frac{df}{d\varrho}=\int v\,dp,$$

wenn p den Druck der theoretischen Isotherme darstellt.

Durch Differentiation von I nach Substitution von $f(\varrho)+\varrho\frac{df}{d\varrho}$ ergiebt sich:

$$v\,dp=\frac{2c_2}{2!}\,d\,\frac{d^2\varrho}{dh^2}+\frac{2c_4}{4!}\,d\,\frac{d^4\varrho}{dh^4}+$$

oder:

$$dp=\frac{2c_2}{2!}\,\varrho\,d\,\frac{d^2\varrho}{dh^2}+\frac{2c_4}{4!}\,\varrho\,d\,\frac{d^4\varrho}{dh^4}+\cdot$$

Durch Integration erhält man dann:

$$p_1-p=-\frac{2c_2}{2!}\int_0^h\varrho\,\frac{d^3\varrho}{dh^3}\,dh-\frac{2c_4}{4!}\int_0^h\varrho\,\frac{d^5\varrho}{dh^5}\,dh-$$

oder:

$$p_1-p-a(\varrho^2-\varrho_1^2)=-a(\varrho^2-\varrho_1^2)-\frac{2c_2}{2!}\int_0^h\varrho\,\frac{d^3\varrho}{dh^3}\,dh-\frac{2c_4}{4!}\int_0^h\varrho\,\frac{d^5\varrho}{dh^5}\,dh-\cdot$$

Setzen wir $p+a\varrho^2=\theta'$, so haben wir also:

$$\theta_1'-\theta'=-a(\varrho^2-\varrho_1^2)-\frac{2c_2}{2!}\int_0^h\varrho\,\frac{d^3\varrho}{dh^3}-\frac{2c_4}{4!}\int_0^h\varrho\,\frac{d^5\varrho}{dh^5}\,dh\cdots(9)$$

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich für die Kraft, mit welcher ein Säulchen der Übergangsschicht mit dem Durchschnitt eins und der Höhe h nach unten gezogen wird, gefunden:

$$F=-2a\int_0^h\varrho\,d\varrho-\frac{2c_2}{2!}\int_0^h\varrho\,\frac{d^3\varrho}{dh^3}\,dh-\cdots$$

[1]) Diese Zeitschr. 28, 4. 710 (1899).

und da diese Kraft im Gleichgewicht mit dem thermischen Drucke auf die beiden Endflächen sein muss:

$$\theta_1 - \theta = -a(\varrho^2 - \varrho_1^2) - \frac{2c_2}{2!}\int_0^h \varrho \frac{d^3\varrho}{dh^3} dh - \frac{2c_4}{4!}\int_0^h \varrho \frac{d^5\varrho}{dh^5} dh \quad . \quad (10)$$

wo θ der thermische Druck in einem Punkte der Übergangsschicht und θ_1 die Grösse im Inneren der homogenen Flüssigkeit darstellt.

Die rechten Glieder der Gleichungen (9) und (10) sind identisch. Also ist: $\theta_1' - \theta' = \theta_1 - \theta.$

Im Inneren der Flüssigkeit ist aber:

$$\theta_1' = p_1 + a\varrho_1^2 = \theta_1.$$

Also: $\theta' = \theta,$

dass heist: der thermische Druck hat in einem Punkte der Übergangsschicht denselben Wert, den er haben würde, wenn man sich die Flüssigkeit homogen und mit derselben Dichte dächte, wie im betrachteten Punkte. Dieses Resultat ist wahrscheinlich eine unmittelbare Folgerung von der Annahme von van der Waals, wobei die Entropie für einen Punkt auf der Übergangsschicht auf gleiche Weise berechnet wird.

Geht man umgekehrt von der Formel $\theta = p + a\varrho^2$ aus, so lässt sich, wie ich schon gezeigt habe[1]), die Grundgleichung der Theorie von van der Waals leicht ableiten.

Durch Differentiation von $\theta = p + a\varrho^2$ ergiebt sich:

$$d\theta = dp + 2a\varrho\, d\varrho$$

oder, da $d\theta = -\varrho d V$ ist:

$$d V = -v dp - 2a d\varrho. \quad (11)$$

Setzen wir: $\int_1^h v dp = \mu - \mu_1,$

so erhalten wir durch Integration von (11):

$$V - V_1 = -(\mu - \mu_1) - 2a(\varrho - \varrho_1).$$

Im Inneren der Flüssigkeit ist aber $V_1 = -2a\varrho$; also ist:

$$V = \mu_1 - \mu - 2a\varrho.$$

Weiter ist: $\lambda^2 \frac{d^2 V}{dh^2} = V + 2a\varrho, \quad (12)$

wie ich in meiner früheren Abhandlung gezeigt habe; demnach ist:

$$-\lambda^2 \frac{d^2 V}{dh^2} = \mu - \mu_1,$$

und das ist wieder Gleichung (6).

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 710 (1899).

3. Die Differentialgleichung für V.

Multiplizieren wir Gleichung (12) mit $2\frac{dV}{dh}$, so erhalten wir:

$$2\lambda^2 \frac{dV}{dh}\frac{d^2V}{dh^2} = 2V\frac{dV}{dh} + 4a\varrho\frac{dV}{dh},$$

oder:
$$\lambda^2 \frac{d\left(\frac{dV}{dh}\right)^2}{dh} = \frac{dV^2}{dh} - 4a\frac{d\theta}{dh},$$

wo θ den thermischen Druck darstellt, denn es ist $d\theta = -\varrho dV$.

Durch Integration entsteht:

$$\frac{\lambda^2}{4a}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 = \frac{V^2}{4a} - \frac{V_1^2}{4a} - (\theta - \theta_1), \tag{13}$$

oder weil $V_1 = -2a\varrho_1$ und $\theta_1 = p_1 + a\varrho_1^2$:

$$\frac{\lambda^2}{4a}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 = p_1 - \theta + \frac{V^2}{4a}. \tag{14}$$

Die Zustandsgleichung von van der Waals giebt für θ:

$$\theta = \frac{RT}{v-b} = \frac{RT\varrho}{1-b\varrho},$$

und weiter finden wir aus Gleichung (12):

$$\varrho = \frac{\lambda^2}{2a}\frac{d^2V}{dh^2} - \frac{V}{2a},$$

also durch Substitution:

$$\theta = \frac{\frac{RT\lambda^2}{2a}\frac{d^2V}{dh^2} - \frac{RT}{2a}V}{1 - \frac{b\lambda^2}{2a}\frac{d^2V}{dh^2} - \frac{bV}{2a}}.$$

Durch Substitution dieses Wertes in Gleichung (14) erhält man:

$$\lambda^2(A+BV^2)\frac{d^2V}{dh^2} - B\lambda^4\frac{d^2V}{dh^2}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 + \lambda^2(C+BV)\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 = \\ = p_1 + AV + CV^2 + BV^3, \tag{15}$$

worin: $A = \frac{bp_1 + RT}{2a}$, $B = \frac{b}{8a^2}$ und $C = \frac{1}{4a}$ ist.

Könnten wir diese Gleichung auflösen, so wäre die gegenseitige Abhängigkeit von V und h bekannt, und mit Hilfe der Gleichung:

$$\lambda^2\frac{d^2V}{dh^2} = V + 2a\varrho$$

wäre dann auch die Dichteänderung in der Übergangsschicht gefunden. Das Kapillarproblem ist daher nur noch von der Auflösung der Gleichung (14) abhängig.

4. Die kapillare Energie.

Diese Grösse, welche in der Theorie von van der Waals mit σ bezeichnet wird, ist der kapillaren Konstanten H von Laplace dem Werte nach gleich. Wir haben also (Formel 3):

$$\sigma = \frac{\lambda^2}{2a}\int_1^2 \left(\frac{dV}{dh}\right)^2 dh. \tag{3}$$

Nun ist: $$\frac{dV}{dh}dh = \frac{dV}{d\varrho}\frac{d\varrho}{dh}dh = \frac{dV}{d\varrho}d\varrho.$$

Wir können also auch schreiben:

$$\sigma = \frac{\lambda^2}{2a}\int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \frac{dV}{dh}\frac{dV}{d\varrho}d\varrho. \tag{16}$$

Die Beziehung (14) giebt uns:

$$\frac{dV}{dh} = \frac{2\sqrt{a}}{\lambda}\sqrt{p_1 - \theta + \frac{V^2}{4a}} \qquad \left\{\theta = \text{thermischer Druck}\right\}.$$

Weiter findet man leicht aus der Gleichung $d\theta = -\varrho dV$ mit Hilfe der Zustandsgleichung:

$$V = RT\log\frac{1-b\varrho}{\varrho} - \frac{RT}{1-b\varrho} + C \ldots \qquad \left\{C = \text{Konstante}\right\}. \tag{17}$$

Ferner ist $\theta = \dfrac{RT\varrho}{1-b\varrho}$, woraus mit Hilfe von $d\theta = -\varrho dV$ folgt, dass:

$$\frac{dV}{d\varrho} = -\frac{RT}{(1-b\varrho)^2\varrho},$$

eine Relation, welche auch durch Differentiation des Wertes für V aus (17) erhalten wird.

Wir haben also nur die Werte von $\dfrac{dV}{dh}$, θ, V und $\dfrac{dV}{d\varrho}$ in Gleichung (16) einzusetzen und die Gleichung zu integrieren, um σ zu erhalten. Der Ausdruck von σ, welchen van der Waals im letzten Kapitel seiner Theorie findet (S. 707):

$$\sigma = c\int\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\left(1+\frac{1}{2a}\frac{df}{d\varrho}\right)^2 dh \qquad \left\{f = \mu - \mu_1\right\}, \tag{18}$$

kann auch auf folgende Weise erhalten werden:

Unsere Gleichung (5):

$$V + 2a\varrho = \mu_1 - \mu$$

giebt durch Differentiation:

$$\frac{dV}{dh} = -2a\frac{d\varrho}{dh} - \frac{d\mu}{dh} = -\frac{d\varrho}{dh}\left\{\frac{d\mu}{d\varrho} + 2a\right\}.$$

Deshalb ist:

$$\sigma = \frac{\lambda^2}{2a}\int_1^2\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 dh = 2a\lambda^2\int_1^2\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\left(1+\frac{1}{2a}\frac{d\mu}{d\varrho}\right)^2 dh$$

$$(2a\lambda^2 = c_2 = c).$$

Der Wert, den van der Waals im Kapitel 9 für die kapillare Energie erhält, war:

$$\sigma = c\int_1^2\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh. \qquad (19)$$

Am Ende des letzten Kapitels, sagt nun van der Waals:

„Bei der kritischen Temperatur weicht das Resultat der vollständigen Gleichung (Formel 18 oben) so wenig von dem berechneten Näherungswerte ab, dass dasselbe ungeändert beibehalten werden kann."

Ganz richtig, denn es ist:

$$1 + \frac{1}{2a}\frac{df}{d\varrho} = \frac{RTv^3}{2a(v-b)^2},$$

oder für $T = \tau_k$: $\quad v = 3b \quad$ und: $\quad RT = \frac{8a}{27b}$.

$$1 + \frac{1}{2a}\frac{df}{d\varrho} = 1.$$

Die beiden Ausdrücke (18) und (19) fallen also zusammen.

Diese Bemerkung gilt aber allein bei der kritischen Temperatur. In der Nähe der kritischen Temperatur besteht die Beziehung:

$$RTv^3 = 2a(v-b)^2$$

nicht mehr, und der Ausdruck (18) kann ganz andere Werte liefern, wie Ausdruck (19). Übrigens habe ich oben gezeigt, dass in den Gleichungen, woraus van der Waals den Wert für σ berechnet, Glieder vernachlässigt sind, welche für die Potentialfunktion $-f\frac{e^{-\frac{z}{\lambda}}}{z}$ nicht vernachlässigt werden dürfen, und ferner hat das Zusammenfallen der Ausdrücke (18) und (19) bei der kritischen Temperatur wenig Bedeutung, denn bei dieser Temperatur ist immer:

$$\sigma = 0.$$

Auch auf folgende Weise sieht man, dass für die Potentialfunktion

$-f\frac{e^{-\frac{z}{\lambda}}}{z}$ $\qquad \sigma = c\int_1^2\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh$

nicht der Wert für die kapillare Energie sein kann. Denn in diesem Fall wird, wie wir gezeigt haben:

$$V = -2a\varrho,$$

also nach Gleichung (5): $\mu = \mu_1$

und weiter nach Gleichung (6):

$$\frac{d^2V}{dh^2} = 0.$$

Dann ist aber auch: $\frac{d^2\varrho}{dh^2} = 0.$

Nun ist (van der Waals, Seite 681):

$$\sigma = c\int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh = -c\int_1^2 \varrho\,\frac{d^2\varrho}{dh^2}\,dh.$$

Deshalb würde man erhalten: $\sigma = 0.$

Theorie der Umwandlungselemente dritter Art.

(Erste Mitteilung.)

Von

Ernst Cohen.

1. Die Theorie des Umwandlungselements dritter Art, welches zuerst von van't Hoff angegeben wurde[1]), ist bis dahin nicht entwickelt worden.

In einer früheren Mitteilung[2]) habe ich bereits darauf hingewiesen, dass dieselbe unter Zugrundelegung der Ergebnisse von Jaeger[3]) kontrolliert werden kann, dass damals indes noch einige für die Rechnung notwendige Daten fehlten.

Es soll nun im Folgenden die betreffende Theorie gegeben werden nebst einer Beschreibung der Versuche, welche ich anstellte, um die fehlenden Daten zu ermitteln. Sodann sollen die Ergebnisse von Theorie und Experiment miteinander verglichen werden.

2. Das Element besteht aus zwei Ketten, welche gegeneinander geschaltet und nach folgendem Schema aufgebaut sind:

Elektrode umkehrbar in Bezug auf das Anion	Gesättigte Lösung eines Salzes *S* in Gegenwart der stabilen festen Phase des Salzes	Elektrode umkehrbar in Bezug auf das Kation

und:

Elektrode umkehrbar in Bezug auf das Anion	Gesättigte Lösung des Salzes *S* in Gegenwart der metastabilen festen Phase des Salzes	Elektrode umkehrbar in Bezug auf das Kation

3. Wir wollen nun erst den Temperaturkoëffizienten des Umwandlungselements bei der Umwandlungstemperatur berechnen, und zwar

---

[1]) van't Hoff, Vorlesung über die Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897, Seite 29. Auch Vorlesungen über theoretische und physik. Chemie. Erstes Heft, S. 5 und 179. — Ernst Cohen, Über eine neue (vierte) Art Umwandlungselemente: Diese Zeitschr. **25**, 300 (1898).

[2]) Diese Zeitschr. **25**, 300 (1898).

[3]) Wied. Ann. **63**, 354 (Jubelband 1897). Siehe auch die inzwischen erschienene Arbeit von Barnes, Journal of physical Chemistry, Januar 1900, 1.

für den Fall, dass das Salz in dem Element $ZnSO_4.7H_2O$ und $ZnSO_4.6H_2O$ ist:

Bekanntlich[1]) ist:

$$E = q\frac{P-T}{P}, \tag{1}$$

wo E die elektromotorische Kraft des Elements in Kalorien vorstellt, q die Wärmetönung der Umwandlung, welche im Element stattfindet beim Durchgang von 96540 Coulombs, P die absolute Umwandlungstemperatur der Umwandlung und T die Temperatur, bei welcher das Element arbeitet.

Differenzieren wir nach t, so finden wir:

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{q}{P}. \tag{2}$$

Bei der Umwandlungstemperatur können wir den Vorgang, welcher beim Durchgang von 96540 Coulombs stattfindet, durch nachstehende Gleichung darstellen:

$$\tfrac{1}{2}\left\{\frac{a}{a-6}ZnSO_4.6H_2O + \frac{a}{(a-6)(a-7)}ZnSO_4.aH_2O = \right.$$
$$\left. = \frac{a}{a-7}ZnSO_4.7H_2O\right\} \tag{3}$$

In dieser Gleichung ist a die Zahl der Wassermolekeln, welche neben einer Molekel $ZnSO_4$ in der gesättigten Lösung des $ZnSO_4.6H_2O$ bei der Temperatur t zugegen sind[2]).

4. Zur Bestimmung von a muss die Löslichkeit des $ZnSO_4.6H_2O$ (resp. $ZnSO_4.7H_2O$) bei der Umwandlungstemperatur bekannt sein.

Nun lagen schon sehr genaue Bestimmungen vor von Callendar und Barnes[3]). Da ich aber für später mitzuteilende Rechnungen auch die Löslichkeit des $ZnSO_4.6H_2O$ kennen wollte bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes, so habe ich die Löslichkeitsbestimmungen jetzt unternommen und dabei auch das von Callendar und Barnes untersuchte Temperaturgebiet nochmals untersucht.

Das benutzte Zinksulfat rührte von Merck her; es reagierte völlig neutral mit Kongorot. Die Reinheit war schon dadurch kontrolliert, dass Clarkzellen, welche mit diesem Präparat hergestellt worden waren, genau dieselbe elektromotorische Kraft lieferten wie die Normalen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bei der nämlichen Temperatur.

---

[1]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik 1896, 247 u. 261.

[2]) Bei der Umwandlungstemperatur haben ja die gesättigten Lösungen des $ZnSO_4.7H_2O$, resp. des $ZnSO_4.6H_2O$ dieselbe Konzentration.

[3]) Proceedings Royal Society 62, 147 (1897).

Die Löslichkeitsbestimmungen des $ZnSO_4.7H_2O$, resp. $ZnSO_4.6H_2O$ wurden in bekannter Weise mit dem Noyesschen Schüttelapparat[1]) ausgeführt. Unter besonderen Fürsorgen, welche ich a. a. O.[2]) beschrieben habe, war es möglich, die Löslichkeit des Systems $ZnSO_4.6H_2O$ selbst bis -5^0 herunter zu bestimmen. Die Temperatur wurde innerhalb $0{\cdot}03^0$ konstant gehalten mittels eines elektrischen Regulators. Den Thermostaten für Temperaturen unterhalb 0^0 werde ich a. a. O. beschreiben.

In der nachstehenden Tabelle sind die Resulate eingetragen. Ausserdem findet man darin die Zahlen von Callendar und Barnes.

Dass die Bestimmungen von Poggiale, Mulder, Roscoe und Schorlemmer, Etard und anderen Autoren falsch sind, wird durch diese Tabelle wiederum bestätigt. Die gesättigten Lösungen wurden in flachen Platinschalen auf dem Wasserbad abgedampft. Es bildet sich bei 100^0 $ZnSO_4.1H_2O$, dessen Zusammensetzung auch bei längerem Stehen auf dem Wasserbad unverändert bleibt.

Callendar und Barnes haben die nämliche Methode befolgt. Dass dieselbe, wie auch sie fanden, genaue Resultate liefert, beweisen folgende Versuche:

a. Von einer Lösung, welche 57·20 g $ZnSO_4$ in 100 g Wasser enthielt, wurden 5·9390 g auf dem Wasserbade abgedampft.

Nach 24 Stunden ergab sich das Gewicht des Rückstandes zu 2·3986 g. Nehmen wir an, dass dieser Rückstand die Zusammensetzung $ZnSO_4.H_2O$ besitzt, so berechnet sich für die ursprüngliche Lösung der Gehalt 57·20 g $ZnSO_4$ in 100 g Wasser.

Nachdem der Rückstand während sieben Tagen und Nächten auf dem Wasserbade gestanden hatte, hatte er 3·8 mg, d. i. also $^1/_7$ % seines Gewichts verloren.

b. Von einer Lösung, welche 65·84 g $ZnSO_4$ in 100 g Wasser enthielt, wurden 6·9124 g in gleicher Weise behandelt.

Nach 16 Stunden war das Gewicht des Rückstandes 3·0506 g.

Hieraus ergiebt sich für den Gehalt der ursprünglichen Lösung 65·84 g $ZnSO_4$ in 100 g Wasser.

Nachdem der Rückstand 8×24 Stunden auf dem Wasserbade verblieben war, hatte er 8 mg an Gewicht verloren, d. i. $^1/_7$ % seines Gewichtes.

Die von Callendar und Barnes befolgte Methode ist also sehr genau.

---

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 606 (1892).
[2]) Diese Zeitschr. **31**, 169 (Jubelband 1899).

Sämtliche Bestimmungen habe ich bei ansteigender Temperatur vorgenommen, d. h. Salz und Wasser wurden während längerer Zeit bei einer niedrigeren Temperatur gehalten als diejenige, bei welcher später die Löslichkeitsbestimmung erfolgen sollte. Spezielle Versuche hatten ergeben, dass die dickflüssigen, gesättigten Lösungen sehr leicht übersättigt blieben.

Tabelle 1.

	Löslichkeit des $ZnSO_4.7H_2O$.				Löslichkeit des $ZnSO_4.6H_2O$.			
Temp.	Erste Bestimmung	Zweite Bestimmung	Mittel *Cohen*	*Callendar* und *Barnes*	Erste Bestimmung	Zweite Bestimmung	Mittel *Cohen*	*Callendar* und *Barnes*
— 5°	39·33	39·27	39·30	—	47·08	—	47·08	—
0·1	41·94	41·92	41·93	41·85	49·53	49·44	49·48	—
9·1	47·11	47·07	47·09	46·96	—	54·20	54·20	—
15·0	50·83	50·94	50·88	50·74	57·09	57·20	57·15	—
25·0	57·94	57·87	57·90	57·95	63·74	—	63·74	63·74*
30·0	—	—	—	61·92	65·80	65·84	65·82	65·65*
35·0	66·59	66·63	66·61	66·61	67·99	—	67·99	67·94*
39·0	70·00	70·09	70·05	.70·05	—	70·08	70·08	70·02*

Die Zahlen bedeuten Gramme $ZnSO_4$ in 100 g Wasser.

Zwischen — 5° und der Umwandlungstemperatur lässt sich die Löslichkeit des $ZnSO_4.7H_2O$ durch folgende Gleichung darstellen:

$$L_1 = 41{\cdot}80 + 0{\cdot}522\,t + 0{\cdot}00496\,t^2,$$

während die Gleichung, welche ich aus Callendar und Barnes Bestimmungen zwischen 39·9° und 50·2° hergeleitet habe:

$$L_2 = 59{\cdot}34 + 0{\cdot}0054\,t + 0{\cdot}00695\,t^2$$

nach meinen Bestimmungen bis 25° ihre Gültigkeit behält.

Die Werte, welche in der Tabelle mit einem Stern bezeichnet sind, wurden aus dieser Gleichung berechnet.

Mit Hilfe dieser beiden Interpolationsgleichungen ist nachstehende Tabelle, welche wir häufig benutzen werden, berechnet worden.

Tabelle 2.

Temperatur	*A*	*a*
— 5°	22·75	18·98
0·1	21·43	18·11
9·1	19·08	16·53
15·0	17·65	15·67
25·0	15·46	14·16
30·0	14·47	13·65
35·0	13·54	13·18
39·0	12·79	12·79

A ist darin die Anzahl der Molekeln Wasser, welche in der gesättigten Lösung des $ZnSO_4.7H_2O$ neben einer Molekel $ZnSO_4$ vor-

kommen, während a die nämliche Grösse für das System $ZnSO_4.6H_2O$ angiebt.

4. Die Berechnung des Wertes $\frac{dE}{dT}$ (Gleichung 2), sowie diejenige von E verlangt die Kenntnis der Grösse q.

Bei der Umwandlungstemperatur ist q die latente Schmelzwärme des $ZnSO_4.7H_2O$. Diese Grösse kann auf zwei Wegen bestimmt werden:

a. durch Extrapolation aus thermochemischen Daten von Thomsen,
b. auf experimentellem Wege.

a. Bestimmung von q durch Extrapolation.

Die Umwandlung, welche das $ZnSO_4.7H_2O$ bei 39° erleidet, kann durch Gleichung (3) auf Seite 2 dargestellt werden.

Nach den Löslichkeitsdaten in Tabelle 2 ist a bei 39° = 12·79.

Gleichung (3) nimmt nun folgende Form an:

1.1 $ZnSO_4.7H_2O = 0{\cdot}941\ ZnSO_4.6H_2O + 0{\cdot}162\ ZnSO_4.12{\cdot}79\,H_2O.$

Nun ist nach Thomsen (Thermochem. Untersuchungen III S. 138):

Lösungswärme $ZnSO_4.7H_2O - ZnSO_4.400H_2O = -4260$ Kal.
Lösungswärme $ZnSO_4.6H_2O - ZnSO_4.400H_2O = -843$ Kal.
Verdünnungswärme $ZnSO_4.20H_2O - ZnSO_4.200H_2O = +390$ Kal.
(l. c. S. 37.)
Verdünnungswärme $ZnSO_4.20H_2O - ZnSO_4.50H_2O = +318$ Kal.

Durch Extrapolation ergiebt sich aus dem letzten Werte:

Verdünnungswärme $ZnSO_4.12{\cdot}79\,H_2O - ZnSO_4.20H_2O =$

$$= \frac{318}{30}(20 - 12{\cdot}79) = +76{\cdot}3 \text{ Kal.}$$

Somit stellt sich die Verdünnungswärme:

$ZnSO_4.12{\cdot}79\,H_2O - ZnSO_4.200H_2O = 390 + 76{\cdot}3 = 466{\cdot}3$ Kal.

Da nun ferner die Verdünnungswärme:

$ZnSO_4.200H_2O - ZnSO_4.400H_2O = +10$ Kal. (Thomsen, l. c. S. 91)

ist, finden wir:

Verdünnungswärme $ZnSO_4.12{\cdot}79\,H_2O - ZnSO_4.400H_2O = +476$ Kal.

Die Wärmetönung der Umwandlung, welche durch Gleichung (3) dargestellt wird, ist somit:

$$-1{\cdot}1 \times 4260 + 0{\cdot}941 \times 843 - 0{\cdot}162 \times 476 = -3970 \text{ Kal.}$$

Also ist:

$$q = -\frac{3970}{1{\cdot}1} = -3609 \text{ Kal.}$$

b. Experimentelle Bestimmung von q.

Zur Bestimmung von q ermittelte ich erst die Lösungswärme des $ZnSO_4.7H_2O$ in 393 Molekeln Wasser (Endkonzentration also $ZnSO_4.400H_2O$) bei 39°, sodann aber die Lösungswärme des Systems:

$$0{\cdot}941\,ZnSO_4.6H_2O + 0{\cdot}612\,ZnSO_4.12{\cdot}79\,H_2O$$

in einer so grossen Menge Wasser, dass nach der Lösung gleichfalls die Endkonzentration $ZnSO_4.400H_2O$ erreicht wurde.

Bei den kalorimetrischen Bestimmungen benutzte ich ein Kalorimeter, das von einem Metallmantel mit Doppelwand umgeben war. Dieser Mantel wurde mit Wasser von etwa 60° C. getüllt.

Das $ZnSO_4.7H_2O$ wurde in Kölbchen aus sehr dünnem Glase eingeschmolzen und während einiger Tage und Nächte im Thermostaten auf 39° gehalten. Aus diesem Thermostaten wurden dieselben so schnell wie möglich in das Kalorimeter gebracht.

Bei der Bestimmung der Lösungswärme des geschmolzenen Salzes wurden die Kölbchen während 14 Tagen und Nächten auf 42° im Thermostaten gehalten, sodann noch während einiger Tage auf 39°.

Zur Kontrolle wurden andere Proben während kürzerer Zeit in derselben Weise behandelt; es wurden indes die nämlichen Daten für die Wärmetönung gefunden, was darauf hinwies, dass die ermittelte Umwandlung thatsächlich vollständig stattgefunden hatte.

α. Bestimmung der Lösungswärme des $ZnSO_4.7H_2O - ZnSO_4.400H_2O$ bei 39°:

Abgewogene Menge $ZnSO_4.7H_2O$ = 20·333 Gramm.
Wasserwert des Kalorimeters samt Inhalt = 530 Gramm.

$$t_1 = 13{\cdot}690 \qquad t_2 = 13{\cdot}120 \qquad \Delta t = -0{\cdot}579.$$

$$\text{Lösungswärme } \frac{2087{\cdot}44}{20{\cdot}333} \times 530 \times -0{\cdot}579 \times 0{\cdot}970 = -4219 \text{ Kal.}$$

Die spez. Wärme der entstandenen Lösung = 0·970.
Eine zweite Bestimmung ergab −4212 Kal.
Das Mittel der beiden Bestimmungen = −4215 Kal. (bei 39°),
während Thomsen fand −4260 Kal. (bei 18°).

β. Bestimmung der Lösungswärme des Systemes $0{\cdot}941\,ZnSO_4.6H_2O + 0{\cdot}612\,ZnSO_4.12{\cdot}79\,H_2O$ bei 39°:

Abgewogene Menge 20·366 Gramm.
Wasserwert des Kalorimeters samt Inhalt 530 Gramm.

$$t_1 = 16{\cdot}301 \qquad \Delta t = -0{\cdot}069.$$
$$t_2 = 16{\cdot}232$$

Lösungswärme $\frac{287{\cdot}44}{20{\cdot}366} \times 530 \times -0{\cdot}069 \times 0{\cdot}970 = -500$ Kal.

Ein zweiter Versuch ergab -516 Kal.
Das Mittel ist -508 Kal.

Aus den unter α und β beschriebenen Bestimmungen ergiebt sich die Schmelzwärme des $ZnSO_4.7H_2O$ bei 39° zu -3752 Kal., während wir aus Thomsens Zahlen, welche bei 18° bestimmt sind, -3609 Kal. berechneten.

Diese Übereinstimmung ist befriedigend; sind ja die Unterschiede, welche verschiedene Beobachter, wie Thomsen und Berthelot in Fällen, wo es viel einfachere Reaktionen giebt, finden, öfters grösser[1]).

Ich halte es für richtig, den bei 39° bestimmten Wert für die weiteren Rechnungen zu benutzen und den durch Extrapolation gefundenen (welcher aus für 18° geltenden thermochemischen Daten berechnet wurde) als willkommene Kontrolle zu betrachten[2]).

5. Setzen wir den gefundenen Wert von q in die Gleichung:

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{q}{P}$$

ein, so ergiebt sich:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{39°} = -\frac{3752}{22{\cdot}78 \times 312} = -0{\cdot}52 \text{ Millivolt.}$$

Nun hat Jaeger aus seinen Messungen folgende Gleichung für die E. K. der Elemente mit $ZnSO_4.7H_2O$ (E_1), resp. $ZnSO_4.6H_2O$ (E_2) als Bodenkörper hergeleitet:

$$E_{1t°} = 1{\cdot}400 - 0{\cdot}00152\,(t-39) - 0{\cdot}000007\,(t-39)^2 \text{ Volt}$$

und:

$$E_{2t°} = 1{\cdot}400 - 0{\cdot}00102\,(t-39) - 0{\cdot}000004\,(t-39)^2 \text{ Volt.}$$

Hieraus findet man:

$$\frac{d(E_1 - E_2)}{dT} = -0{\cdot}00050 - 0{\cdot}000006\,(t-39) \text{ Volt,}$$

[1]) Aus der grossen Zahl von Beispielen, welche man hierzu als Belege anführen könnte, greife ich die Lösungswärme des $Pb(NO_3)_2$ heraus, welche von Berthelot zu $-4{\cdot}1$ Kal., von Thomsen zu $-3{\cdot}8$ Kal. gefunden wurde.

[2]) In meiner Mitteilung in den Verslagen der koninkl. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, 24. Januar 1900, Englische Ausgabe S. 341, benutzte ich für die Rechnung das Mittel aus den experimentell erhaltenen und rechnerisch bestimmten Daten, doch finde ich den oben angegebenen Weg logischer, da Jaegers Daten auch bei 39° ermittelt worden sind.

also bei der Umwandlungstemperatur:

$$\frac{d(E_1 - E_2)}{dT} = \left(\frac{dE}{dT}\right)_{39^0} = -0{\cdot}50 \text{ Millivolt.}$$

Der oben thermodynamisch berechnete Wert:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{39^0} = -0{\cdot}52 \text{ Millivolt}$$

ist hiermit in guter Übereinstimmung.

Amsterdam, Chemisches Universitätslaboratorium, April 1900.

Über den Verlauf der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung.

Von

Julius Tafel.

(Mit 24 Figuren im Text.)

Vor etwa einem Jahre habe ich gemeinschaftlich mit Herrn Thomas B. Baillie der deutschen chemischen Gesellschaft darüber berichtet, dass sich gewisse Säureamide, unter anderen das Caffeïn, in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch reduzieren lassen[1]). Die Elektrolyse führte in mehreren Fällen recht glatt von den Acylaminen zu den entsprechenden Alkylaminen und wies damit einen chemischen Erfolg auf, welcher mit anderen Reduktionsmitteln nur vereinzelt und unvollkommen erzielt worden ist. Da überdies die elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung als chemische Methode insofern unersetzliche Vorzüge bietet, als bei ihr der zu reduzierenden Substanz ausser der leicht und vollständig entfernbaren Schwefelsäure kein Reagens beigemischt werden muss, so schien es mir erspriesslich zu sein, den Bereich ihrer Brauchbarkeit zur Reduktion organischer Substanzen eingehend zu untersuchen.

Arbeitsmethode. Für diese Untersuchung habe ich mir ein Verfahren konstruiert, welches Eintreten oder Nichteintreten einer Reduktion[2]) und dann den zeitlichen Verlauf derselben bequem und unter den gleichen Versuchsbedingungen zu beobachten gestattet, unter welchen die elektrolytische Reduktion als präparative chemische Methode zweckmässige Anwendung findet. Ich führe zu diesem Behuf die Reduktion in einer hohlcylindrischen Thon- oder Porzellanzelle (als Kathodenraum) aus, welche durch einen Gummistopfen verschlossen wird, in den so-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 68.

[2]) Das Verfahren lässt sich wohl auch in ähnlicher Weise zur Beobachtung von elektrolytischen Oxydationsprozessen anwenden.

wohl die Stromzuführung zur Kathode, als ein Gasableitungsrohr und endlich ein Thermometer luftdicht eingesetzt sind. Die Thonzelle selbst wird so weit in die Anodenflüssigkeit eingesenkt, dass sie während der ganzen Operation von dieser durchtränkt bleibt. Sie kann dann bei den geringen in Betracht kommenden Druckdifferenzen, wie mir besondere Versuche bestätigt haben, als ein vollkommen gasdichtes Gefäss behandelt werden.

Der Apparat gestattet also in einfachster Weise, den während der Elektrolyse an der Kathode entwickelten Wasserstoff zu sammeln und zu messen[1]). Ich fange mittels einer besonders konstruierten pneumatischen Wanne den aus dem Kathodenraum entweichenden Gasstrom während der Elektrolyse zu bestimmten Zeitpunkten je eine Minute lang in einer Gasbürette ab und vergleiche das abgefangene Gasvolumen direkt mit dem, welches in der gleichen Minute aus einem ebensolchen, aber nur mit verdünnter Schwefelsäure beschickten, in denselben Stromkreis eingeschalteten Apparat (Wasserstoffvoltameter) entweicht. Die Differenz der Wasserstoffvolumina ergiebt mir die Menge des in jener Minute zur Reduktion verbrauchten Wasserstoffs und damit ein Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit in dem betreffenden Zeitpunkt.

Bei dem eben geschilderten Verfahren ist es ohne wesentliche Komplizierung des Apparates nicht möglich, die Kathodenflüssigkeit während der Elektrolyse mechanisch zu rühren. Da bei der Reduktion des Caffeïns und ähnlicher Substanzen unter den bisher eingehaltenen Bedingungen auch bei mechanischem Rühren niemals die Wasserstoffentwickelung gänzlich verschwand, diese Wasserstoffentwickelung aber allein schon eine sehr wirksame Durchrührung der Flüssigkeit bewirkt,

[1]) Vor neun Jahren hat Karl Elbs (Journal für prakt. Chemie **43**, 39) die Messung des bei der Reduktion verschiedener aromatischer Nitrokörper an der Kathode während einer Stunde entwickelten Wasserstoffs zur Beurteilung der „Reduktionsfähigkeit" dieser Nitrokörper benützt. Über die Versuchsanordnung giebt er nur an, dass er die als Kathodenraum dienende Thonzelle „mit einer einfachen Vorrichtung zum Auffangen und Messen des entwickelten Wasserstoffs" umgeben habe. Ich finde jedoch in der Litteratur keinen Anhaltspunkt dafür, dass diese Methode seither wieder von Elbs oder von anderen zur Verfolgung des Reduktionsverlaufs benutzt worden wäre. So ist auch jene Elbssche Arbeit in den zusammenfassenden Werken von F. Haber und von Walther Loeb nicht erwähnt und mir daher zu Beginn meiner Arbeit, sowie zur Zeit meines Vortrags über dieselbe auf der Naturforscherversammlung in München unbekannt gewesen. Mehrfach sind dagegen die an beiden Elektroden entwickelten Gase gemeinschaftlich aufgefangen, gemessen und zur Beurteilung des Reaktionsverlaufs benützt worden, ein Verfahren, welches dem von mir angewendeten in mehrfacher Beziehung wesentlich an Brauchbarkeit und Genauigkeit nachsteht.

so habe ich ohne Nachteil bei den im folgenden beschriebenen Versuchen auf mechanisches Rühren verzichten können.

Störungen im elektrolytischen Reduktionsverlauf. Die Anwendung des Verfahrens zur Untersuchung der Reduzierbarkeit verschiedener Substanzen, sowie zur genaueren Bestimmung des Reduktionsverlaufs beim Caffeïn unter wechselnden Bedingungen hat sehr rasch zu der Erkenntnis geführt, dass solche Reduktionen im höchsten Masse von Umständen beeinflusst werden, welche von vornherein nicht genügend in Rücksicht gezogen worden waren, und welche daher zunächst als störende Zufälligkeiten erschienen. Es kam vor, dass unter willkürlich gewählten Bedingungen eine und dieselbe Substanz bei einer Operation glatt reduziert wurde, bei der nächsten anscheinend in völlig gleicher Weise inszenierten dagegen der Reduktion widerstand. Weiter wurden für den Reduktionsverlauf zum Teil die sonderbarsten Kurven gefunden, von denen hier eine am Theobromin beobachtete mitgeteilt sei.

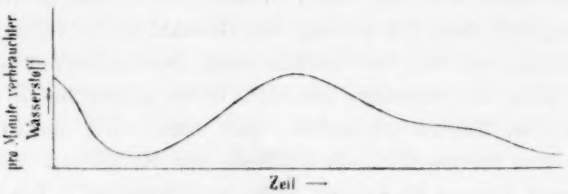


Fig. 1.

Unter solchen Umständen konnte erst dann mit Aussicht auf Erfolg an die Feststellung der Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von wechselnden Bedingungen herangetreten werden, wenn es gelang, die Ursachen jener Störungen der Reduktion aufzuklären und dieser Aufklärung war in der That der grössere Teil der im folgenden beschriebenen Versuche gewidmet.

Weitaus die meisten derselben sind mit Caffeïn angestellt, welches in grosser Reinheit im Handel zu haben ist, und welches glatt nach der Gleichung:

$$C_8H_{10}O_2N_4 + 4\,H = C_8H_{12}ON_4 + H_2O$$

reduziert wird.

Aus diesen meinen Versuchen glaube ich den Schluss ziehen zu können, dass jene störenden Zufälligkeiten, welche auch von anderer Seite beobachtet worden sind [1]), ausschliesslich dadurch hervorgerufen werden, dass bei verhältnismässig schwer reduzierbaren Substanzen das Material

[1]) Vergl. z. B. die Bemerkung von Küster, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 538.

der Kathode und speziell ihrer Oberfläche einen noch weit grösseren Einfluss auf den Verlauf der Reduktion hat, als von vornherein angenommen worden ist.

Material und Oberflächenbeschaffenheit der Kathoden. Zunächst ist hervorzuheben, dass sich von den bisher untersuchten festen Metallen ausschliesslich das Blei zur Verwendung als Kathodenmaterial bei der Reduktion von Caffeïn (wie auch einer ganzen Reihe anderer schwer reduzierbarer Substanzen) brauchbar erwiesen hat. Kathoden von Platin, blank oder platiniert, Silber und Zinn sind vollkommen wirkungslos. Dagegen wird das Blei zum mindesten an Wirksamkeit erreicht vom reinen Quecksilber. Die Versuche mit Quecksilberkathoden, welche besondere Apparate notwendig machten, sollen später in einer weiteren Abhandlung beschrieben werden. Die im folgenden beschriebenen Versuche mit positivem Erfolg erstrecken sich ausschliesslich auf Bleikathoden.

Hier drängte sich nun schon in den ersten Stadien der Arbeit die Beobachtung auf, dass der Verlauf der Reduktion des Caffeïns in hohem Masse abhängig sei von der mechanischen Beschaffenheit der Bleioberfläche, ja man ist versucht, aus den unten näher beschriebenen Experimenten den Schluss zu ziehen, dass eine völlig glatte und blanke Oberfläche von reinem Blei als Kathode zur Reduktion von Caffeïn in schwefelsaurer Lösung überhaupt nicht brauchbar sei. Ich habe mehrmals aus sehr reinem Blei[1]) durch sorgfältiges Polieren solche Elektroden herstellen können, an welchen anfangs gar keine Reduktion stattgefand, sondern auch bei Gegenwart von Caffeïn genau soviel Wasserstoff entwickelt wurde, wie im Voltameter. In anderen Fällen zeigten solche polierte Elektroden wenigstens eine gegen das erreichbare Maximum (s. unten) erheblich herabgesetzte Reduktionskraft (vergl. Fig. 3 und 4)[2]). Wenn nun in letzterem Falle während der Reduktion etwas Bleiacetatlösung in die Kathodenflüssigkeit eingeführt wurde, so dass ein Niederschlag von Bleisulfat entstand, so erholte sich die Reduktion rasch und verlief bald in normaler Weise (s. unten). Die nächstliegende Erklärung dieser Beobachtung bietet die Annahme, dass sich aus dem Bleisulfat an der Kathode zunächst eine Schicht

[1]) Ich habe zu diesen Versuchen, wie überhaupt zu allen im folgenden beschriebenen, bei welchen nicht anderes bemerkt ist, raffiniertes Blei der Lautenthaler Hütte verwendet, welches nach einer mir vom k. Hüttenamt Lautenthal im Harz freundlichst mitgeteilten Analyse nur 0·015% Fremdmetalle enthält.

[2]) Die Figuren sind in den experimentellen Teil aufgenommen und dort näher erörtert; ich halte es aber für vorteilhaft, hier schon auf sie hinzuweisen.

schwammigen Bleies niederschlage und, dass erst diese einen kräftigen Verlauf der Reduktion gewährleiste. Diese Erklärung ist für den speziellen Versuch sicher richtig. Dass aber nicht ausschliesslich dem schwammigen Blei die elektrolytische Reduktionswirkung zukommt, geht daraus hervor, dass es genügt, eine solche polierte Elektrode nur irgendwie, z. B. durch Abreiben mit Seesand und Wasser, rauh zu machen, um eine Reduktionswirkung zu erzielen, welche häufig nur wenig unter dem erreichbaren Maximum bleibt (vgl. Fig. 5). Als einzig sicheres Mittel, dieses Maximum zu erreichen, habe ich allerdings bisher das Überziehen der Kathode mit einer Bleischwammschicht befunden, welche nur ganz geringfügig zu sein braucht.

Da sich eine blanke Bleioberfläche insbesondere aber gewalztes Blei an der Atmosphäre von selbst mit einer dünnen Oxydschicht überzieht, diese beim Einstellen in Schwefelsäure in Sulfat übergeht und letzteres zu Beginn der Elektrolyse elektrolytisch reduziert wird, so kann man unter Umständen auch mit nicht besonders präparierten glatten Bleielektroden sehr gute Reduktionswirkungen erzielen, und ausserdem verstärkt sich eine anfangs etwa schlechte Reduktionswirkung allmählich von selbst infolge einer von anderer Seite schon mehrfach hervorgehobenen „Selbstpräparierung" von Bleikathoden bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure.

Je weniger sorgfältig aber eine Bleikathode „präpariert" wird, desto häufiger treten bei ihrer Verwendung Abweichungen vom normalen Reduktionsverlauf auf. Die Präparierung kann in der verschiedensten Weise, z. B. durch oberflächliche Oxydation mit Salpetersäure oder warmer konzentrierter Schwefelsäure oder Wasserstoffsuperoxydlösung und nachherige elektrolytische Reduktion der Oxyd-, resp. Sulfatschicht geschehen; aber weit sicherer und bequemer als solche chemische Präparierungsmethoden hat sich die elektrolytische Präparierung der Bleikathoden erwiesen. Die Elektrode wird in reiner verdünnter Schwefelsäure einige Zeit als Anode benutzt und so mit einer dünnen Bleisuperoxydschicht überzogen, welche dann entweder durch Wenden des Stroms direkt oder aber erst zu Beginn der Reduktionsoperation reduziert wird. Das letztere Verfahren hat sich hauptsächlich dann als das bessere gezeigt, wenn Elektroden aus nicht ganz reinem Blei verwendet wurden. An Elektroden aus gewöhnlichem Handelsblei, welche nach der elektrolytischen Präparierung durch einfaches Wenden des Stroms in der Präparierungsflüssigkeit oberflächlich reduziert worden waren, habe ich stets beobachtet, dass die Reduktion des Caffeïns

zunächst schlecht verlief, sich allerdings dann meist sehr rasch erholte (vgl. Fig. 7). Nicht selten blieb im ersten Moment eine Reduktionswirkung überhaupt aus. Wurde die elektrolytische Reduktion der Bleisuperoxydschicht aber erst in der Reduktionszelle vorgenommen, so setzte die Reduktion gleich anfangs mit der maximalen Stärke ein. Bei Verwendung von sehr reinem Blei (vgl. die Anmerkung oben) macht sich ein solcher Unterschied nicht oder nur in sehr untergeordnetem Masse bemerkbar. Trotzdem habe ich auch hierbei meist die Reduktion der Bleisuperoxydschicht erst beim Gebrauch der Kathode vorgenommen. Die dazu nötige Strommenge ist bei der minimalen Dicke der erzeugten Oxydschicht so gering, dass sie in den bisher erhaltenen Reaktionsverlaufskurven kaum zur Erscheinung kommen dürfte. Die letztverzeichneten Beobachtungen haben eine einfache und ausreichende Erklärung gefunden durch die im folgenden beschriebenen Versuche. Ich werde daher unten wieder auf sie zurückkommen.

Bei Verwendung elektrolytisch oberflächlich oxydierter („präparierter") Kathoden aus reinem Blei, welchen ausserhalb der porösen Zelle oberflächlich oxydierte Bleianoden aus reinem Blei gegenüberstehen, wird unter gleichen äusseren Bedingungen jedesmal der gleiche allgemeine Reaktionsverlauf[1]) für die Reduktion des Caffeïns gefunden, wenn zugleich aufs sorgfältigste jede Spur eines Fremdmetalls aus dem Kathodenraum ausgeschlossen wird.

Störende Wirkung von fremden Metallen. Wenn man aber bei einem in normalem Gang befindlichen Reduktionsprozess in die Kathodenflüssigkeit ein fremdes Metall — meine bisherigen Versuche erstrecken sich auf Eisen, Zink, Quecksilber, Kupfer, Zinn, Silber und Platin — als Metallsalzlösung einführt, so erleidet in jedem Falle die Reduktionswirkung eine Beeinträchtigung. Quantitativ ist dieser Einfluss bei den verschiedenen Metallen ein ungeheuer verschiedener; die Metalle sind ungefähr in der Reihenfolge der Höhe dieses Einflusses aufgeführt. Wenn zu 20 ccm Kathodenflüssigkeit bei 10 qcm Kathodenfläche 1·6 mg Zink als Sulfat in 0·1 ccm wässeriger Lösung (also 16 mg Zink pro qdm und 200 ccm Flüssigkeit) zugesetzt wurden, so trat nur eine geringfügige Störung des Reduktionsverlaufs ein, und ein Eisenzusatz derselben Menge wirkt überhaupt nicht mehr sichtlich auf die Reaktion ein. Dagegen bringt schon ein Zusatz von 3 mg Kupfer pro qdm Kathodenfläche und 200 ccm Flüssigkeit die Reduktion wenigstens vorübergehend

[1]) Im folgenden der Kürze halber als „normaler" Verlauf bezeichnet (vergl. Fig. 5c und 6).

zum Stillstand (vgl. Fig. 12); sie erholt sich dann allerdings langsam wieder von selbst. Die Grenze, unterhalb welcher Kupfersulfatzusatz keinen deutlichen Einfluss auf die Reaktion mehr ausübt, fand ich ungefähr bei 1·5 mg Kupfer pro qdm und 200 ccm. 0·3 mg Silber pro qdm dagegen genügen noch, die Reduktion rasch zum Stillstand zu bringen, und etwa die gleiche Wirkung hatten 0·04 mg Platin[1]), als Platinchlorwasserstoff zugesetzt (vgl. Fig. 10), während bei Zusatz von 0·004 mg Platin pro qdm Kathode eine Beeinflussung der Reaktion nicht mehr sicher konstatiert werden konnte.

Diese Zahlen geben in ihrer Geringfügigkeit eine völlig ausreichende Erklärung für alle die Störungen, welche ich zu Beginn meiner Arbeiten bei elektrolytischen Reduktionen des Caffeïns und ähnlicher Substanzen beobachtet habe. Gerade die Metalle Kupfer und Silber sind in jedem Handelsblei in grösserer oder geringerer Menge enthalten. Ausserdem ist bei dem Arbeiten mit stark sauren Flüssigkeiten die Gefahr des Eindringens von Fremdmetallen ständig vorhanden, und es kann ihr nur durch besondere Vorsichtsmassregeln wirksam begegnet werden.

Für die Anwendung der elektrolytischen Reduktion als präparative Methode ist die Thatsache von hohem Werte, dass man geringfügige Verunreinigungen der Kathoden beziehungsweise der Kathodenflüssigkeit mit gewissen Metallen, z. B. Kupfer, dadurch unschädlich machen kann, dass man der Lösung kurze Zeit nach Beginn der Elektrolyse etwas Bleiacetat zusetzt. So verlief die Reduktion des Caffeïns in einer Schwefelsäure, welche pro qdm Kathodenfläche ca. 3 mg Kupfer enthielt, sehr schlecht. Als dann in die Kathodenflüssigkeit Bleiacetat zugegeben wurde, erholte sich die Reduktion sehr rasch und verlief weiter in normaler Weise (vgl. Fig. 13). Auch die Beeinträchtigung der Reduktion durch Spuren von Silber lässt sich, wenigstens teilweise, durch nachherigen Bleizusatz aufheben. Ganz unwirksam dagegen ist das letztere Mittel dem Platin gegenüber.

Ursache der störenden Wirkung von fremden Metallen und Wesen der Präparierung von Bleikathoden. Es kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass die oben geschilderte Beeinflussung der Reduktion des Caffeïns durch Metallsalzzusätze zur Kathodenflüssigkeit dadurch zustandekommt, dass sich zunächst das Metall ganz oder teilweise an der Kathode elektrolytisch niederschlägt, und also die Erschei-

[1]) Angenommen es würde sich diese Platinmenge in einer gleichmässigen Schicht vom spezifischen Gewicht des metallischen Platins auf der Kathode absetzen, so verrechnet sich als Dicke dieser Schicht 0·0000002 oder 2×10^{-7} mm.

nung mit einer Veränderung der Kathodenoberfläche zusammenhängt. In der That erweist sich die Wirksamkeit einer präparierten Bleielektrode als vollkommen aufgehoben, wenn man elektrolytisch pro qdm ihrer Oberfläche 0·04 mg Platin (aus Platinchlorwasserstofflösung) auf ihr niederschlägt und sie vor dem Gebrauch sorgfältig abspült.

Die Beobachtungen über die störende Wirkung minimaler Mengen fremder Metalle lassen somit auch das oben beschriebene verschiedene Verhalten von Kathoden aus reinem und unreinem Blei, wenn dieselben elektrolytisch oxydiert und in der gleichen Flüssigkeit wieder reduziert werden, leicht erklären. Die Präparierung der Bleielektroden bringt bei unreinem Blei eine Reinigung der Bleioberfläche mit sich, indem das Blei in Superoxyd übergeführt, die Fremdmetalle aber herausgelöst werden. Wird nun in der gleichen Flüssigkeit elektrolytisch reduziert, so werden diese Fremdmetalle ausschliesslich an der äussersten Oberfläche, also in einer Konzentration abgeschieden, grösser als diejenige, in welcher sie vorher in der Bleimasse enthalten waren. Die Geringfügigkeit der solchermassen abgeschiedenen Metallmengen hat die Folge, dass ihre den Reduktionsprozess störende Wirkung sich spontan rasch verliert (vgl. Fig. 7), wie das ja auch, allerdings langsamer, nach direktem Zusatz von wenig Kupfersulfat zur Kathodenflüssigkeit beobachtet worden ist (vgl. Fig. 12).

Die letzten Überlegungen leiten ganz von selbst zu der Hypothese hin, dass das Wesen der von mir ausgeführten „Präparierung" der Bleikathoden überhaupt nur in einer oberflächlichen Reinigung derselben von Fremdmetallen bestehe. Mit dieser Annahme lassen sich jedoch bis auf weiteres die oben erwähnten und im experimentellen Teil näher beschriebenen Beobachtungen an polierten Bleikathoden nicht vereinigen. Die letzteren deuten vielmehr darauf hin, dass ausser der Reinheit der Bleioberfläche noch ein weiterer Faktor für das Zustandekommen der Reduktionswirkung massgebend sei. Bei der prinzipiellen Bedeutung dieser Frage möchte ich ihre eingehendere Diskussion verschieben, bis eine neue inzwischen in Angriff genommene Versuchsreihe mit polierten Elektroden abgeschlossen sein wird.

Meine Versuche über den störenden Einfluss von Metallsalzzusätzen während des Reduktionsvorganges lassen auch noch den tieferen Grund dieser Störungen in sehr anschaulicher Weise erkennen. Mit dieser Störung geht nämlich bei gleichbleibender Stromquelle und gleichbleibendem äusseren Widerstand eine Verstärkung des Stroms oder bei gleichgehaltener Stromstärke eine Verminderung der Klemmenspannung der elektrolytischen Zelle einher.

Da eine merkliche Änderung des Widerstandes der Kathodenflüssigkeit durch die zum Teil ja minimalen, stets aber geringen Metallsalzzusätze ausgeschlossen ist, so kann diese Verminderung der Klemmenspannung nur einer Herabsetzung der Potentialdifferenz an der Kathodengrenzschicht zugeschrieben werden, welche durch eine Veränderung der Kathode selbst hervorgerufen wird[1]).

Diese Verminderung der Potentialdifferenz an der Kathodengrenzschicht nimmt zum Teil sehr beträchtliche Werte an; so sank die Klemmenspannung bei einem Versuch, bei dem 0·4 mg Platin pro qdm eingeführt wurden, innerhalb weniger Minuten um ca. 0·6 Volt.

Allgemein hat sich ein vollkommener Parallelismus zwischen der Höhe der störenden Wirkung der Metallzusätze auf die Reduktion des Caffeïns und der Höhe des durch die Metallzusätze hervorgerufenen Potentialabfalles ergeben (vgl. die Figg. 14, 16 und 17). Dieser Sachverhalt lässt umso weniger Zweifel daran übrig, dass der Potentialabfall die Ursache jener Störungen sei, als ja eine ganze Reihe von Beobachtungen, welche andere Forscher in den letzten Jahren gemacht haben, schon darauf hinweisen, dass dem Werte der Potentialdifferenz an der Kathodengrenzschicht ein grosser Einfluss auf den Verlauf elektrolytischer Reduktionen zukomme.

---

[1]) Auf diese Überlegung lässt sich eine recht einfache Methode zur Bestimmung der sogenannten Überspannung an der Kathode gründen. Eine oberflächlich oxydierte Bleianode umgiebt eine poröse Porzellanzelle, in welcher die zu untersuchende Kathode eingestellt wird. Beide Elektroden stehen in der gleichen Flüssigkeit. Man lässt einen Strom beliebiger, aber genau bestimmter Stärke hindurchgehen, bis derselbe einige Minuten vollkommen konstant ist, dann wird die Klemmenspannung bestimmt; hierauf wird in die Kathodenflüssigkeit pro 10 ccm 0·025 bis 0·05 ccm Platinchloridlösung eingetragen. Sofort steigt die Stromstärke. Sie wird durch Zuschaltung äusseren Widerstandes ständig ungefähr auf der vorherigen Höhe gehalten und schliesslich genau wieder auf dieselbe eingestellt. Nach einigen Minuten ändert sie sich nicht mehr. Wird nun die Klemmenspannung wieder abgelesen, so muss die Differenz der beiden Ablesungen der Differenz der Überspannungen an der reinen und der platinierten Kathodenfläche entsprechen, weil sich im übrigen an dem System nichts merklich geändert hat. Ich habe die Methode bisher nur mit etwas unvollkommenen Messinstrumenten ausführen können, dabei aber wohl übereinstimmende Resultate erzielt. Sobald ich im Besitze geeigneterer Instrumente bin, werde ich die Methode zur eingehenden Untersuchung der Überspannungswerte ausnützen und über dieselbe in einer gesonderten Abhandlung berichten. Das Resultat der Methode gestattet nur dann einen Schluss auf die „Überspannung an einer Kathode", wenn die Überspannung der platinierten Kathode gleich der des Platins selbst ist. Wie weit die letztere Annahme begründet ist, soll ebenfalls später erörtert werden.

Insbesondere Haber[1]) hat in seiner Arbeit: „Über stufenweise Reduktion des Nitrobenzols mit begrenztem Kathodenpotential", durch sorgfältige Versuche erwiesen, dass der qualitative Verlauf der Reduktion des Nitrobenzols mit Platinkathoden in hohem Masse von dem herrschenden Kathodenpotential abhängig ist. Haber spricht in der gleichen Arbeit[2]) die Vermutung aus, dass der früher schon von Elbs[3]) beobachtete Unterschied der Wirksamkeit zwischen Zink- und Platinkathoden gegenüber einer alkoholisch-wässerigen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Nitrobenzol entgegen einer von Elbs selbst (l. c.) aufgestellten Theorie darauf zurückzuführen sei, dass sich an der Zinkkathode Wasserstoff erst bei viel tieferem Kathodenpotential entwickele, als an der Platinkathode.

Meine experimentellen Resultate stehen mit dieser Auffassung des Zusammenhangs von Reduktionswirkung und Material der Kathode, beziehungsweise Kathodenoberfläche, nicht nur im vollen Einklang, sondern es tritt bei denselben sogar der Einfluss des Kathodenmaterials in ungleich reinerer Form zu Tage, als in den früheren Arbeiten.

Es rührt dies daher, dass die bisher von anderen fast ausschliesslich bearbeiteten aromatischen Nitrokörper zu den besonders leicht reduzierbaren Substanzen gehören, welche von fast jedem Reduktionsmittel angegriffen werden. So werden sie auch an jeder Kathode reduziert. Der Wirkungsgrad der letzteren kann daher an solchen Nitrokörpern nur durch mehr oder weniger komplizierte Deduktionen aus der Natur der im Einzelfall beobachteten Produkte erschlossen werden.

Anders liegt die Sache beim Caffeïn und bei ähnlich schwierig reduzierbaren Substanzen. Für Caffeïn wurden bisher überhaupt nur Kathoden von reinem Blei und Quecksilber zur Reduktion brauchbar befunden.

Diese Metalle weisen nach den während meiner Untersuchung veröffentlichten Bestimmungen von Caspari[4]) von allen untersuchten Metallen nächst dem Zink[5]) die höchste kathodische Überspannung

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie **4**, 506, sowie Haber und Schmidt, Diese Zeitschr. **32**, 271 (1900).

[2]) Loc. cit. Seite 508; vergl. auch Diese Zeitschr. **32**, 256 (1900).

[3]) Chemikerzeitung **17**, 209. Auf ähnliche Unterschiede in der Wirkung von Blei- und Platinkathoden auf Nitrokörper machte ebenfalls zuerst Elbs aufmerksam: Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 474.

[4]) Diese Zeitschr. **30**, 89 (1899).

[5]) Bei Verwendung von reinen Zinkkathoden und einer Lösung von Caffeïn in 50%iger Schwefelsäure liess sich der Verlauf der Reduktion des Caffeïns nach der von mir benutzten Methode nicht beobachten, weil trotz Stromdurchgang das

auf, d. h. an ihnen entwickelt sich, wenn sie als Kathoden in verdünnter Schwefelsäure gebraucht werden, gasförmiger Wasserstoff erst bei einer wesentlich höheren kathodischen Potentialdifferenz, als es die Theorie für ein reversibel arbeitendes Wasserstoff-Schwefelsäure-Sauerstoff-Element verlangt oder, was praktisch fast gleichbedeutend ist, an einer Kathode von platiniertem Platin.

Die betreffenden Caspar'schen Zahlen sind in Volt für:

Quecksilber	0·78
Blei	0·64
Kupfer	0·23
Silber	0·15
Platin platiniert	0·005

Aus dem vollkommenen Parallelismus dieser kleinen Tabelle mit den im Vorstehenden geschilderten Beobachtungen über die Verwendbarkeit von Blei und Quecksilber als Kathoden bei der Reduktion von Caffeïn und über die Störungen der letzteren bei Verkupferung, Versilberung, Platinierung etc., ziehe ich den Schluss, dass beim Caffeïn unter den von mir benutzten Stromverhältnissen eine Reduktion überhaupt nur erreichbar ist, wenn die Überspannung an der Kathode einen bestimmten Wert erreicht. Ist an einer Bleikathode, an welcher die notwendige Überspannung herrscht, eine Reduktion von Caffeïn im Gang, so wird dieser Gang verlangsamt, wenn durch Niederschlagen von Spuren fremder Metalle die Überspannung erniedrigt wird, verlangsamt oder sogar unterdrückt je nach dem Werte, welchen die Erniedrigung annimmt.

Es sei hier besonders darauf aufmerksam gemacht, dass aus den Komponenten einer Metalllegierung auf diese selbst, weder bezüglich des Wertes der Überspannung, noch bezüglich des Grades der Reduktionswirkung ein Schluss gezogen werden kann. Caspari fand für amalgamiertes Blei eine unter der des Bleies liegende Überspannung, (0·54) und übereinstimmend damit ergaben meine Versuche bei Amalgamierung einer Bleikathode während der Reduktion des Caffeïns eine wesentliche Verlangsamung der Reaktion (vgl. Fig. 14).

So steht auch meine Beobachtung, dass ein Zinkzusatz zur Kathodenflüssigkeit die Reduktionswirkung etwas beinträchtigt, nicht im Widerspruch mit der Angabe von Caspari, dass dem Zink (in zinkhaltiger Säure) eine besonders hohe Überspannung (0·70) zukomme. Die Annahme wird kaum auf Widerspruch stossen, dass bei der Elektrolyse einer zinkhaltigen Schwefelsäure eine Bleikathode an ihrer Oberfläche

Zink von der Schwefelsäure angegriffen wurde, so dass aus der Versuchszelle mehr Wasserstoff entwich, als aus dem Wasserstoffvoltameter.

dieses Metall bis zu einer bestimmten, wahrscheinlich minimalen Konzentration aufnimmt und dadurch ihren Überspannungswert verändert. Die Beobachtungen für Quecksilber zeigen aber zum mindesten, dass diese Anderung nicht notwendig im Sinne einer Erhöhung der Überspannung erfolgen muss.

Ebenso steht der Annahme kaum etwas im Wege, dass, wenn an einer Bleikathode ein Fremdmetall, wie Kupfer, an einer zur Beeinflussung der Reduktionswirkung eben genügenden Konzentration niedergeschlagen ist, diese durch Einführung von Bleisulfat und die damit verbundene elektrolytische Fällung von Blei dermassen verringert wird, dass der Einfluss des Kupfers verschwindet.

Eine solche elektrolytische Fällung von Blei aus der sehr verdünnten Bleisulfatlösung in Schwefelsäure ist sicherlich von dem herrschenden Kathodenpotential abhängig, und es erscheint daher plausibel, dass sie an einer auch nur leicht platinierten Bleikathode nicht erfolgen kann. Dies würde den Misserfolg des Versuchs erklären, eine Platinierung durch Bleisulfatzusatz unschädlich zu machen.

Für die Thatsache, dass die hemmende Wirkung einer geringfügigen Verkupferung der Bleikathode spontan wieder verschwindet, sind mehrere Deutungen möglich[1]). Ich halte es für wahrscheinlich, dass das zunächst an der äussersten Oberfläche in grosser Konzentration abgeschiedene Kupfer sich langsam mit dem Blei legiert, wobei seine Konzentration schliesslich bis zu einem unschädlichen Grade abnimmt. Das Nichtverschwinden der Wirkung einer noch so geringen Platinierung würde dann der Unfähigkeit des Platins, sich unter solchen Umständen mit Blei zu legieren, zuzuschreiben sein.

Ich glaube somit gezeigt zu haben, dass im grossen und ganzen für den quantitativen Verlauf der Reduktion des Caffeïns die Höhe der Überspannung der Kathode massgebend ist, und dass sich auch die Einzelheiten meiner Beobachtungen mit dieser Annahme leicht vereinigen lassen. Eine Ausnahme davon machen vielleicht meine Erfahrungen über den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Bleielektroden, speziell der Unwirksamkeit polierter Elektroden (siehe oben).

Zur Theorie des Zusammenhangs zwischen Reduktionswirkung und kathodischer Überspannung. Für die Darstellung der bei der elektrolytischen Reduktion des Caffeïns in Betracht kommenden Verhältnisse erscheint mir von vornherein die folgende Auffassung als die nächst-

[1]) Näheres siehe im experimentellen Teil.

liegende und prinzipiell einfachste Grundlage: Die Reduktion des Caffeïns wird direkt von den Wasserstoffionen bewirkt[1]), kann aber von ihnen nur nach Massgabe der Möglichkeit bewirkt werden, ihre elektrische Ladung an die Kathode abzugeben, was ich durch die folgende Form der Reaktionsgleichung ausdrücken möchte:

$$\text{I.} \quad C_8H_{10}O_2N_4 + 4\,H^{\cdot} = C_8H_{12}ON_4 + H_2O + 4\,e.$$

Durch diese Bedingung ist die Reaktion auf die der Kathodenfläche direkt anliegende Flüssigkeitsschicht beschränkt.

Diese Einschränkung gilt ebenso für eine zweite Reaktion, welche mit I. in Konkurrenz tritt, nämlich für die Bildung gasförmigen Wasserstoffs aus Wasserstoffionen:

$$\text{II.} \quad 2\,H^{\cdot} = H_2 + 2\,e^{2}).$$

Die Möglichkeit, die elektrische Ladung an die Kathode abzugeben, wird für die Wasserstoffionen durch den Stromdurchgang herbeigeführt, und in jedem Falle werden die beiden Reaktionen von dieser Möglichkeit in einem bestimmten Verhältnis Gebrauch machen, sie werden sich in einem bestimmten Verhältnis in den vorhandenen Strom teilen. Das Teilungsverhältnis ist gegeben durch die Geschwindigkeit, mit der jede der beiden Reaktionen I und II unter den herrschenden Bedingungen verlaufen würde, wenn die andere ausgeschlossen wäre.

Nun kann man den Fall, dass die Reduktion des Caffeïns in einer schwefelsauren Lösung ausgeschlossen sei, wenigstens annähernd, ohne Änderung der herrschenden Bedingungen realisieren, wenn man das Caffeïn weglässt. Für die Beurteilung der Geschwindigkeit, mit welcher unter wechselnden Bedingungen die Reaktion II verläuft, mithin für die

---

[1]) Diese Auffassung deckt sich nicht mit der in neuester Zeit von Haber in seiner Arbeit über die elektrolytische Reduktion von Nichtelektrolyten (Diese Zeitschr. **32**, 193. 1900) adoptierten. Nach Haber treten bei der Reduktion des Nitrobenzols als Agenzien auf: einerseits eine feste Lösung von Wasserstoff, welcher in endlicher Ausdehnung in die Kathode eindringt (loc. cit. Seite 195, 197 und 269), andererseits das Nitrobenzol, welches in der nächsten Nachbarschaft der Kathode sich in der Flüssigkeit befindet. Haber bedient sich dieser Auffassung, weil er findet, dass die Resultate seiner Untersuchung über die Beziehungen zwischen Kathodenpotential, Stromstärke und Nitrobenzolkonzentration sich mit ihr vorausberechnen lassen. Haber macht aber selbst (loc. cit. Seite 201) auf den stark hypothetischen Charakter dieser Berechnung aufmerksam, und ich hege die Überzeugung, dass sich unter Anwendung geeigneter Hilfshypothesen ebenso die oben gegebene Auffassung mit den wertvollen, experimentellen Resultaten Habers in Übereinstimmung bringen lassen wird.

[2]) Wahrscheinlich ist diese Reaktion eine zusammengesetzte und besteht aus den folgenden Reaktionsstufen $2\,H^{\cdot} = 2\,H + 2\,e$ und $2\,H = H_2$.

Beurteilung der Leichtigkeit des Reaktionseintritts, ist also die Elektrolyse reiner verdünnter Schwefelsäure verwertbar. Die von Caspari bestimmten „Überspannungswerte" an der Kathode zeigen, dass die Geschwindigkeit, mit welcher die Reaktion II eintritt, in hohem Masse von dem Kathodenmaterial abhängig sei, und es dürfen jene Überspannungszahlen direkt als ein Mass für die Leichtigkeit des Eintritts der Reaktion II an einer bestimmten Kathode angesehen werden. Je höher sie sind, desto schwerer tritt unter sonst gleichen Umständen die Reaktion II ein. Ohne also über die Geschwindigkeit der Reaktion I unter bestimmten Bedingungen etwas zu wissen, kann man als Resultat dieser Überlegungen aussagen, dass von vornherein unter sonst gleichen Umständen eine Kathode um so günstiger für das Vorwalten der Reaktion I sein muss, je höher an ihr die Überspannung in dem betreffenden Lösungsmittel ist.

Es liegt nahe anzunehmen, dass die Existenz einer „kathodischen Überspannung" überhaupt, sowie die verschiedene Höhe derselben in verschiedenen Fällen daher rühre, dass die Geschwindigkeit, mit welcher der Zusammentritt von $2H$ zu H_2 [1]) vor sich geht, verschieden sei, und zwar infolge einer verschiedenen katalytischen Wirkung der Metalle auf diesen Vorgang, welche beim Platin so stark ist, dass der hemmende Einfluss des Zeitbedarfs dieser Reaktion fast völlig verschwindet.

Von vornherein war es dann durchaus nicht unwahrscheinlich, dass ähnliche katalytische Einflüsse des Kathodenmaterials sich auch auf die Reaktion I und ähnliche Reduktionsprozesse geltend machen. Die bisherigen Resultate meiner Versuche am Caffeïn lassen aber solche Einflüsse nicht erkennen, wenn man nicht etwa ihre Spur in den Beobachtungen über polierte Bleielektroden erblicken will. Ich bin damit beschäftigt, diese Frage durch Ausdehnung der gewonnenen Erfahrungen auf andere reduzierbare Substanzen, sowie auf das verschiedenste Kathodenmaterial einer systematischen Durcharbeitung zu unterziehen und hoffe, bald über weitere Resultate berichten zu können.

Ausdehnung der Versuche auf andere Substanzen. Im grossen und ganzen habe ich die am Caffeïn beobachteten Befunde bisher schon bei einer Reihe anderer Substanzen bestätigen können, so z. B. am Theobromin, Guanin, Benzamid, Succinimid und endlich auch am Pyridin [2]). Man wird also diese sämtlichen Substanzen zu den schwer reduzierbaren

[1]) Vergl. die vorhergehende Anmerkung. Näheres über diesen Punkt sei auf eine spätere Gelegenheit verschoben.

[2]) Näheres über das letztere siehe im experimentellen Teil.

rechnen und unter die leicht reduzierbaren diejenigen zählen, welche auch an Platinkathoden mit geringen Stromstärken reduziert werden können.

Wie schon oben erwähnt, habe ich meine Methode zur Verfolgung des Reduktionsverlaufs, nachdem es mir gelungen war, unter gleichen Bedingungen übereinstimmende Reaktionsbilder zu erhalten, benutzt, um orientierende Versuche über den Einfluss wechselnder Bedingungen auf den Verlauf der Reduktionen anzustellen. Zunächst hat sich ergeben, dass die Temperatur nur einen verhältnismässig geringen Einfluss auf den Verlauf der Reduktion von Caffeïn in 50 prozentiger Schwefelsäure hat, ein Befund, welcher mit den Erfahrungen von Haber[1]) an einer alkalisch-alkoholischen Lösung von Nitrobenzol unter Verwendung von Platinkathoden übereinstimmt.

Weiter fand ich, dass unter sonst gleichen Verhältnissen — im gleichen Apparat und bei derselben Caffeïnkonzentration — die Stromausbeute nahezu gleichbleibt, wenn die Stromstärke zwischen dem einfachen und dem vierfachen Wert variiert wird.

Das auffallendste Resultat dieser Versuche aber ist, dass unter sonst gleich bleibenden Verhältnissen — gleiche Anzahl Ampère pro g Substanz und gleiche Anfangskonzentration — die Reduktion von Caffeïn in 50%iger Schwefelsäure an einer präparierten Bleikathode desto rascher verläuft, je geringer die Stromdichte, oder also je grösser die Kathode ist. Bei diesen Versuchen (vergl. Fig. 24) wurde die Stromdichte zwischen 3 und 30 Amp. pro 100 qcm variiert.

Übrigens ändert sich der Verlauf der Reduktion bei geringen Änderungen der Stromdichte oder also der Kathodenfläche pro Liter Kathodenflüssigkeit nur wenig, wenn nur die Stromstärke pro Liter Kathodenflüssigkeit gleich gehalten wird, so dass bei der Anwendung der elektrolytischen Reduktion als präparative Methode für die Bemessung des Zeitbedarfs einer Reduktion die letztere Grösse in erster Linie massgebend ist. Ich möchte daher für sie den Namen „Stromkonzentration“ vorschlagen. Erst in zweiter Linie ist bei solchen Operationen die „Stromdichte“ oder, richtiger ausgedrückt, das Verhältnis der Kathodenfläche zum Volumen der Kathodenflüssigkeit zu berücksichtigen.

Besondere Versuche haben endlich ergeben, dass der Reduktionsverlauf in verschieden grossen, aber analog gebauten Apparaten sehr annähernd der Gleiche bleibt, wenn nur Anfangskonzentration der Substanz, Strom-

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 218 (1900).

konzentration und Kathodenfläche pro Liter Kathodenflüssigkeit gleich gehalten werden.

Diese orientierenden Versuche sind mir zunächst für die Anwendung der elektrolytischen Reduktionsmethode als präparative Methode von hohem Wert gewesen. Sie bilden aber auch eine brauchbare Grundlage für eine präzisere Ausarbeitung dieses Gebietes unter schärferer Fixierung der Bedingungen und Anwendung feinerer Beobachtungsmethoden, wie sie im hiesigen Institute in mehrfacher Richtung in Angriff genommen ist. Ich habe daher eine Publikation derselben trotz ihrer provisorischen Form für angebracht gehalten.

Im folgenden sind die experimentellen Einzelheiten der Arbeit zusammengestellt, und zwar in den Kapiteln:

1. Die Methode:
   Poröse Zellen. — Kathoden. — Präparieren der Kathoden. — Anoden. — Temperaturregulierung. — Stromquelle und Stromregulierung. — Ausführung der Versuche. — Berechnung und Demonstration der Resultate.
2. Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit von Bleikathoden auf die Reduktion des Caffeïns:
   Polierte Kathoden. — Kathoden mit rauher Oberfläche. — Präparierte Kathoden.
3. Einfluss von Fremdmetallen auf die Reduktion des Caffeïns an Bleikathoden.
   Einfluss von Platin — Silber — Kupfer — Quecksilber — Zinn — Eisen — Zink.
4. Verlauf der Reduktion von Pyridin in schwefelsaurer Lösung.
5. Einfluss der Temperatur auf die Reduktion des Caffeïns in schwefelsaurer Lösung an präparierten Bleielektroden.
6. Einfluss wechselnder Stromstärke auf die Reduktion des Caffeïns.
7. Einfluss wechselnder Stromdichte bei gleichbleibender Stromkonzentration auf die Reduktion des Caffeïns.
8. Vergleichung des Reduktionsverlaufs in Apparaten verschiedener Grösse.

Experimenteller Teil.

1. Die Methode.

Weitaus die meisten der im folgenden beschriebenen Versuche sind mit 10 oder 20 ccm Kathodenflüssigkeit angestellt worden.

Poröse Zellen. Als Kathodenraum wurden poröse cylindrische Thonzellen[1]) von 30 mm lichtem Durchmesser, 70 mm Höhe und $2^1/_2$ mm Wandstärke benutzt. Dieselben wurden vor dem Gebrauch mehrere Tage in etwa 5%ige Natronlauge gelegt, dann mit Wasser abgewaschen und nun grössere Mengen Wasser durchgesaugt, indem sie völlig in ein Becherglas mit Wasser eingetaucht und mittels Gummistopfen mit

[1]) Es wurden sowohl von C. Desaga in Heidelberg bezogene Thonzellen als auch Porzellanzellen der Berliner Porzellanmanufaktur benutzt, ohne dass sich ein Unterschied in der Brauchbarkeit bemerkbar gemacht hätte.

einer Vakuumpumpe verbunden wurden. Nach einiger Zeit wurde das Wasser im Becherglase durch verdünnte Salzsäure ersetzt und dann die mit Salzsäure vollgesogenen Zellen mehrere Tage in letzterer liegen gelassen. Darauf wurde wieder Wasser durchgesaugt, bis solches keine Spur von saurer Reaktion oder Chlorgehalt mehr zeigte, und schliesslich wurden die Zellen bei 100° scharf getrocknet. Sofort nach jeder Reduktionsoperation wurden sie in viel Wasser gelegt; vor dem weiteren Gebrauch wurde mindestens das Zehnfache des Zellinhaltes an destilliertem Wasser durchgesaugt und dann die Zelle wieder bei 100° getrocknet.

Kathoden. Als solche wurden massive Bleicylinder von 5 cm Höhe verwendet, welche mit dem 6 mm dicken und 80 mm langen konaxial angebrachten Stiel in einem Stück aus reinem Blei gegossen[1]) wurden. Ich habe den Durchmesser des Elektrodenkörpers so variiert, dass beim Aufstehen desselben auf dem Zellenboden unter der Annahme, dass die Zelle genau 30 mm Durchmesser besitze, pro ccm eingefüllter Flüssigkeit $^1/_5$, $^1/_3$, $^1/_2$, 1 und 2 qcm benetzte Kathodenfläche trafen. Der leichteren Verständigung halber seien diese Kathoden mit römischen Ziffern bezeichnet und ihre Dimensionen in einer kleinen Tabelle zusammengestellt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Durchmesser in mm	4·5	7	10	16	22 mm
qcm Kathodenfläche pro ccm Füllung	$^1/_5$	$^1/_3$	$^1/_2$	1	2

Die letzteren Zahlen sind nur annähernd richtig. Ich habe es von vornherein für genügend erachtet, die Kathodendurchmesser auf ganze mm abzurunden, weil sich ohnedies die Forderung, dass die Thonzellen 30 mm lichte Weite besitzen, infolge der den letzteren anhaftenden Ungleichmässigkeiten auch bei sorgfältigem Aussuchen derselben nur annähernd erfüllen liess. Der hierdurch bedingte Fehler, d. h. die Unsicherheit über den jedesmaligen Wert des Verhältnisses der Kathodenflüssigkeit ist jedoch für die bisherigen Untersuchungen nicht von grosser Bedeutung, weil meine Versuche zeigen, dass das letztere nur einen verhältnismässig geringen Einfluss auf den Verlauf der Reduktion hat.

---

[1]) Das Giessen geschieht vorteilhaft in zweiteiligen, aus Messingrohr zusammengestellten Formen, welche zuvor auf die Schmelztemperatur des Bleies erhitzt werden. Zu hohes Erhitzen ist zu vermeiden, da sonst die Oberfläche des Bleies Fremdmetalle aus dem Messing aufnimmt.

Präparieren der Kathoden. Die Kathoden wurden für die meisten Versuche in elektrolytisch „präpariertem" Zustand, d. h. mit einer Bleisuperoxydschicht überzogen, angewendet. Das Präparieren geschah, wenn nichts anderes bemerkt, in 20%iger Schwefelsäure mit einer Stromstärke von 2 Amp. pro 100 qcm zu präparierender Fläche unter Benutzung einer zweiten hohlcylindrischen Elektrode aus reinem Blei mit blanker Oberfläche. Nach 15 Minuten dauernder Oxydation wurde der Strom gewendet, 5 Minuten reduziert, dann wieder gewendet[1]) und weitere 15 Minuten oxydiert. Dann wurde die schokoladebraune Elektrode mit kaltem Wasser abgespült und hierauf in siedend heisses Wasser eingestellt, wobei ein Gas in kleinen Bläschen entweicht, und der braune Überzug in einen lehmgelben übergeht. Schliesslich wurde in ebenfalls siedend heissem Alkohol abgespült und durch einen übergeblasenen Luftstrom rasch getrocknet. In diesem Zustande lässt sich die Elektrode beliebig lange unverändert aufbewahren, während sie ohne dieses sorgfältige Auswaschen etwas Schwefelsäure zurückhält und sich daher allmählich mit Bleisulfat überzieht und weiss wird.

Die Kathoden wurden konaxial in die porösen Zellen eingeführt, indem ihr Stiel bis zum Körper durch die möglichst genau centrale Bohrung eines Gummistopfens gesteckt wird, dessen unterer kleinerer Durchmesser wie der innere der Zelle 30 mm betrug. Der Stopfen wurde fest in die Zelle eingesetzt und dann die Kathode selbst so weit eingedreht, bis sie eben auf dem Zellenboden aufstand (Fig. 2). Dabei ist zu beachten, dass sich der Elektrodenstiel im Inneren nicht verbiegen darf, weil eine genau axiale Lage der Elektrode (K) in der Zelle (Z) zur Erlangung übereinstimmender Reaktionsbilder unerlässlich ist. Durch zwei weitere Bohrungen des Gummistopfens reicht ein kleinkugeliges Thermometer und ein direkt unter dem Stopfen abgeschnittenes, über ihm schief aufwärts führendes, mit kleiner kugelförmiger Erweiterung versehenes Gasableitungsrohr.

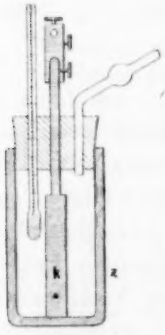


Fig. 2.

[1]) Dieses Wenden des Stroms geschah zu dem Zweck, durch Beobachtung der Zeitdauer, welche zwischen demselben und dem Eintritt der Wasserstoffentwickelung verstrich, ein Mass für den Grad der Präparierung zu gewinnen. Da sich aber die beobachteten Unterschiede des letzteren für den Verlauf der Reduktionen als unwesentlich erwiesen haben (siehe weiter unten „präparierte Kathoden"), so kann das Wenden des Stroms unterbleiben. Es genügt, 20—30 Minuten mit der angegebenen Stromdichte zu oxydieren.

Anoden. Dieser kleine Apparat wird von einer elektrolytisch kräftig oxydierten, hohlcylindrischen Anode aus reinem Blei umgeben, welche etwa 60 mm hoch ist und 10 mm mehr inneren Durchmesser hat, als die äussere Weite der Zelle beträgt. Sie wird, samt einem nicht zu kurzen Ansatzstreifen zur Stromführung aus Bleiblech von 2 mm Dicke geschnitten und zum Hohlcylinder aufgerollt. Durch übergesteckte, hakenförmig gebogene Glasstäbe wird ein ungefähr gleichmässiger Abstand der Zelle von dieser Anode gewährleistet und die Zelle festgehalten. Das Ganze kommt in ein cylindrisches Glasgefäss zu stehen von solcher Weite, dass die äusseren Schenkel der genannten Glasstäbe wiederum die Anode in ihrer Lage zum Glas fixieren.

Temperaturregulierung. Zur Erreichung einer bestimmten Temperatur wurde der ganze Apparat in ein geeignetes Bad gestellt. Doch wurde bisher auf eine besonders sorgfältige Konstanthaltung der Temperatur kein Wert gelegt. Meist stieg sie zu Beginn des Versuchs um 1 bis 2° und blieb dann recht konstant.

In ganz gleicher Weise, wie die Versuchszellen war das Wasserstoffvoltameter zusammengesetzt.

Stromquelle und Stromregulierung. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 8—20 Elementen in solcher Schaltung, dass auf jeden eingeschalteten Apparat 4—5 Volt trafen. Meist wurden 2 Versuchszellen und das Voltameter hintereinander geschaltet, so dass eine Klemmenspannung der Batterie von 12—16 Volt je nach Stromstärke notwendig war.

Die Stromzuführung geschieht bei den Kathoden durch abnehmbare kappenförmig über das Ende des Stiels geschobene und durch eine seitliche Schraube festgelegte Messingklemmen. Bequem sind solche mit Löchern für zwei Drähte, wovon der eine zur Messung der Klemmenspannung dient. Bei den Anoden sind am Ende des Ansatzstreifens Klemmen fest aufgeschraubt.

Die Stromstärke wurde im Groben durch einen kleinen Stöpselrheostaten und im Feineren durch einen Gleitkontakt zwischen Nickelindrähten von 1·5 mm Durchmesser reguliert und durch ein Präzisionsampèremeter von Siemens & Halske, auf welchem $^1/_{100}$ Ampère geschätzt werden können, beobachtet. Die Messung geschah jeweilig durch das Wasserstoffvoltameter. Letztere Art der Messung erachte ich für unentbehrlich, einmal, weil die Stromstärke insbesondere zu Beginn der Reduktion oder bei absichtlich hervorgerufenen Störungen derselben nur annähernd konstant gehalten werden kann, so dass es notwendig ist, das Integral derselben über die ganze Beobachtungs-

minute hin zu bestimmen, wie es eben im Wasserstoffvoltameter geschieht, andererseits, weil Fehler in der Zeitbestimmung, wie sie ohne besondere umständliche Vorrichtungen kaum zu vermeiden sein werden, fast völlig zum Verschwinden kommen, wenn nur die Wasserstoffströme, welche aus Versuchszelle und Voltameter entweichen, sicher gleich lange Zeit abgefangen werden. Letzteres lässt sich aber in einfachster Weise erreichen, indem man die Gasströme aus engen Röhren in möglichst kleinen Blasen durch Wasser entweichen lässt, dann mittels einer Einrückevorrichtung gleichzeitig je eine Gasbürette über jede Rohrmündung führt und ebenfalls gleichzeitig wieder entfernt. Ich habe mir zu diesem Zwecke eine besondere pneumatische Wanne [1]) konstruiert, welche ausserdem das Ablesen der Gasvolumen und das Wiederentfernen der Gase so bequem gestaltet, dass beides bei einiger Übung weniger als eine Minute beansprucht, so dass ich also bei einer Auffangdauer von einer Minute mindestens alle zwei Minuten eine Ablesung machen kann. Die Gasableitungsröhren der elektrolytischen Apparate werden mit je einer Gaszuleitungsröhre der pneumatischen Wanne durch Gummischlauch verbunden.

Ausführung der Versuche. Die Apparate werden in der beschriebenen Weise vollkommen zusammengestellt, die Stromleitungen angebracht und der äussere Widerstand so gewählt, dass bei der zu erwartenden Klemmenspannung die Stromstärke annähernd in der gewünschten Höhe gewährleistet wird. Dabei bleibt der Stromkreis durch einen Stromschlüssel unterbrochen. Nun wird in den Anodenraum die Anodenflüssigkeit (fast bei allen im folgenden beschriebenen Versuchen eine Schwefelsäure, welche in 100 g 50 g H_2SO_4 enthielt) bis zum Zellenrand eingefüllt und solche nachgegossen, wenn infolge allmählicher Sättigung der porösen Zelle das Niveau sinkt. Gleichzeitig wird die Temperatur des Bades so reguliert, dass die Apparate zu Beginn des Versuches eine um 2—4° (je nach der zur Anwendung kommenden Stromstärke) niedere Temperatur haben, als sie während der Operation gewünscht wird. Nach etwa fünf Minuten ist die Zelle vollkommen von der Säure durchdrungen. Dann erst wird mittels Pipette nach Wegnahme des Thermometers die zu reduzierende Lösung eingefüllt, welche vorher ebenfalls im Bade gestanden war. Nun wird das Thermometer eingesetzt und der Strom geschlossen, so rasch als möglich reguliert und die erste Gasentnahme vorgenommen. Der Beginn des Ver-

[1]) Eine nähere Beschreibung dieser Wanne wird in kurzer Zeit an anderer Stelle erfolgen, so dass ich hier darauf verzichten kann.

suchs wird vom Stromschluss datiert, als Zeitpunkt jeder Ablesung wird die mittlere Zeit derselben angenommen. Notiert wurden jeweilig dieser Zeitpunkt, die Dauer der Gasentnahme, die Wasserstoffvolumina in den Versuchsapparaten und dem Wasserstoffvoltameter und die Temperatur in den Versuchsapparaten. Behufs Reduktion der Gasvolumina auf 0° und 760 mm Druck wurde Barometerstand und Temperatur der Wanne abgelesen, welch letztere von der Zimmertemperatur möglichst wenig abweichen soll.

Weitaus die meisten Versuche wurden mit einer Lösung angestellt, welche durch Auflösen von 1 oder 2 g wasserfreien, bei 100° getrockneten Caffeïns in der oben erwähnten 50 %igen Schwefelsäure[1]) und Auffüllen mit derselben Säure auf 10, resp. 20 ccm gewonnen war.

Berechnung und Demonstration der Resultate. Die Darstellung der Resultate habe ich bisher ausschliesslich durch Kurven des Reaktionsverlaufs gegeben, und zwar in zweierlei Art. In beiden Fällen wird als Abscisse die Zeit, gerechnet von dem Beginn der Reduktion, aufgetragen. Bei der einen Art der Kurven wird als Ordinate die Differenz der aus dem Versuchsapparat und dem Wasserstoffvoltameter aufgefangenen Wasserstoffvolumen in ccm auf 10 g Substanz und eine Minute, ferner 0° und 760 mm Druck umgerechnet, aufgetragen. So entstehen Reaktionsgeschwindigkeitskurven. Der Inhalt der vom Axensystem und der Kurve eingeschlossenen Fläche bietet ein Mass für den zur Reduktion verbrauchten Wasserstoff. Bei den von mir eingehaltenen Abmessungen, 1 cm = 10 Minuten, resp. = 5 ccm[2]), entspricht 1 qcm Kurveninhalt 50 ccm verbrauchten Wasserstoffs. Die Möglichkeit, durch einfaches Auszählen des Inhalts, der auf Millimeterpapier aufgetragenen Kurven oder noch bequemer durch Abnehmen desselben mit einem Planimeter die Menge des überhaupt bei der Reaktion oder bis zu irgend einem Zeitpunkt derselben verbrauchten Wasserstoffs zu bestimmen, lassen diese Art der Darstellung für viele, insbesondere präparative Zwecke als die zweckmässigste erscheinen. Durch Ausprobieren mit dem Planimeter lässt sich z. B. an einer solchen Kurve ohne viel Mühe der Zeitpunkt bestimmen, in welchem ein

[1]) Die Konzentration der verwendeten Schwefelsäure hat, nach Versuchen, welche in einer späteren Abhandlung beschrieben werden sollen, einen sehr grossen Einfluss auf den Verlauf solcher Reduktionen. Sie muss also genau eingehalten werden, wenn übereinstimmende Reaktionsbilder gewonnen werden sollen.

[2]) Die beigedruckten Figuren sind durch Verkleinerung meiner Originale auf etwa die Hälfte entstanden.

bestimmter Teil der Substanz reduziert ist. Ich habe davon (siehe unten) mehrfach Gebrauch gemacht.

Für viele Betrachtungen aber ist es zweckmässiger, die Versuchsresultate in Kurven der Stromausbeute festzulegen. Letztere errechnet sich als Quotient der Differenz der beobachteten Wasserstoffvolumen aus dem Voltameter und aus dem Versuchsapparat dividiert durch das Wasserstoffvolumen aus dem Voltameter, wobei keinerlei Korrektur notwendig ist. Ich habe sie als Ordinaten in Prozenten aufgetragen. Im folgenden sind beide Kurvenarten verwendet und durch die Signatur der Ordinatenaxe mit „ccm" (ccm verbrauchter Wasserstoff pro Minute und 10 g angewendeter Substanz), und „%" (Stromausbeute) unterschieden. Die einzelnen Beobachtungen sind durch Kreuze markiert.

Wenn während der Reaktion eine Salzlösung in den Kathodenraum eingeführt wurde, so ist dies durch eine gestrichelte vertikale Linie angegeben.

2. Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit von Bleikathoden auf die Reduktion des Caffeïns.

Die Versuche wurden mit einer Caffeïnlösung in 50%iger Schwefelsäure von der Konzentration 100 g im Liter und einer Stromdichte von 12 Ampère pro 100 qcm angestellt.

Polierte Kathoden. Frisch gegossene Elektroden aus reinem Blei wurden direkt vor dem Versuch mit Schmirgel und Öl, darauf mit Schlämmkreide und Öl poliert und dann auf einem mit Öl getränkten Streifen von Hirschleder oder feinem Filz „abgezogen". Wenn dann das Öl mit reinem Äther sorgfältig entfernt wurde, so zeigte sich die Oberfläche blank und spiegelnd. Zwei dermassen behandelte Elektroden der Grösse IV[1]) zeigten gar keine Reduktionswirkung, bei einer dritten war die letztere etwa auf $^1/_4$ der normalen[2]) herabgesetzt.

Von drei in gleicher Weise behandelten Kathoden III hatte die eine nur ganz minimale Wirkung. Auf Zusatz von 0·1 ccm einer normalen Bleiacetatlösung in den Kathodenraum steigerte sich dieselbe nur ganz wenig. Die zweite der polierten Kathoden III. zeigte im ersten Moment ebenfalls nur eine geringe Wirkung, die sich aber im Verlauf von zehn Minuten zu etwa $^2/_3$ der normalen erhob und sich in dieser

[1]) Siehe oben unter „Kathoden".

[2]) Unter „normaler" Wirkung ist hier und im folgenden diejenige an einer elektrolytisch präparierten Elektrode beobachtete verstanden (vergl. Figur 6 für Kathode III und 5c für Kathode IV).

Höhe erhielt (Fig. 3). Die dritte endlich zeigte von Anfang an etwa $^1/_3$ der normalen Reduktionswirkung (Fig. 4).

In den beiden letzteren Fällen hatte der Zusatz von 0·1 ccm normaler Bleiacetatlösung sehr rasches Ansteigen der Reduktionswirkung zu normaler Höhe (vgl. Fig. 6) im Gefolge.

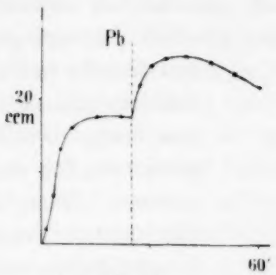


Fig. 3.

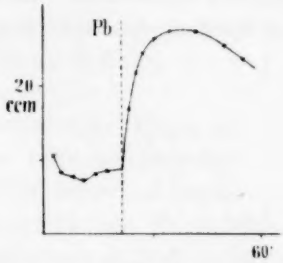


Fig. 4.

Bei dem in Fig. 3 dargestellten Versuche wurde direkt vor der Zugabe des Bleiacetats eine Klemmenspannung von 3·60 Volt gemessen, welche vom Moment der Zugabe stetig anstieg und im Maximum der Reduktionswirkung 3·69 Volt betrug. Bei dem Versuch, bei welchem die Zugabe von Bleiacetat keine Erhöhung der Reduktionswirkung ergeben hatte, war die Klemmenspannung vor dieser Zugabe ungewöhnlich niedrig, nämlich 3·45 Volt[1]), stieg aber nach derselben ebenfalls um etwa 0·1 Volt an. Die zu beiden Versuchen benutzten Elektroden unterschieden sich nach dem Versuche im äusseren Aussehen nicht; sie zeigten beide einen minimalen Anflug elektrolytisch abgeschiedenen Metalls.

Kathoden mit rauher Oberfläche. Eine frisch gegossene Kathode IV. wurde mit einem glasierten Porzellanstück ohne Verwendung von Öl möglichst glatt gerieben und direkt zur Reduktion verwendet. Sie zeigte eine $^3/_4$ der normalen übersteigende Wirkung.

Die beiden oben genannten polierten Kathoden IV, an welchen gar keine Reduktion beobachtet worden war, wurden mit Sand und Wasser rauh gerieben. Sie zeigten eine im grossen und ganzen übereinstimmende starke Reduktionswirkung (Fig. 5 *a* und *b*), welche jedoch gegen die für die Bleikathode IV unter den gewählten Bedingungen normale Wirkung (Fig. 5 *c*) bedeutend herabgesetzt erscheint. Ausserdem fällt

[1]) Dass diese niedere Klemmenspannung von einem ungewöhnlich niederen inneren Widerstand des Apparats herrührte, ist nicht unmöglich, scheint mir aber nicht wahrscheinlich.

bei der einen der beiden Reaktionskurven ein schwankender Verlauf auf.

Eine dritte frisch gegossene Kathode IV, ebenfalls mit Sand und Wasser rauh gerieben, ergab eine regelmässigere, aber ebenfalls stark herabgesetzte Reduktionswirkung.

Präparierte Kathoden. Elektrolytisch oberflächlich oxydierte Bleikathoden zeigten, direkt verwendet, unter gleichen Bedingungen jedesmal dieselbe (normale) Reduktionswirkung, einerlei, wie lange dieselben präpariert worden waren. Ein gewisses Mass für die Stärke der Präparierung bietet die Zeit, welche vergeht, ehe nach der Stromwendung beim Präparieren[1]) eine Wasserstoffentwickelung an der Kathode eintritt; ich habe daher diese Zeit jedesmal notiert. Sie schwankte auch bei gleicher Dauer der elektrolytischen Oxydation je nach Art des Giessens der Elektroden etc. ziemlich beträchtlich, aber selbst zwei Elektroden, von welchen die eine von der Stromwendung an bis zur Wasserstoffentwickelung 8″, die andere unter gleichen Bedingungen 80″ brauchte, zeigten bezüglich der Reduktionswirkung keinen wesentlichen Unterschied.

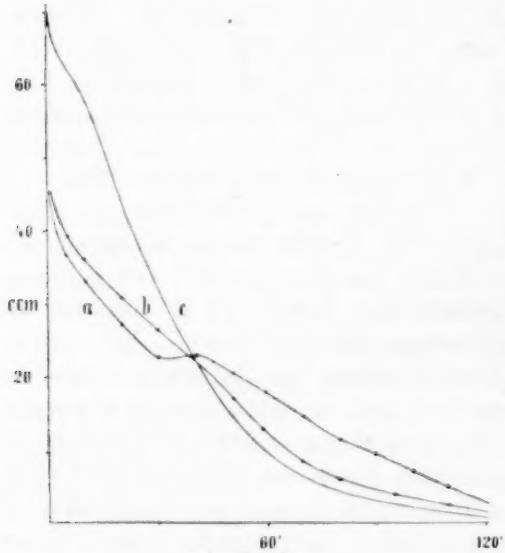


Fig. 5*a*, *b*, *c*.

Der Verlauf der Reduktion an präparierten Elektroden ist für die Elektrode III, mit welcher fast alle im folgenden Kapitel beschriebenen Versuche angestellt sind, für eine Stromdichte von 6 Ampère pro 100 qcm und eine Anfangskonzentration des Caffeïns von 100 in Fig. 6 verbildlicht, während der Verlauf für IV unter gleichen Bedingungen in Fig. 5 (*c*) aufgenommen war.

Der Verlauf der Reduktion bleibt derselbe, wenn die Superoxydschicht der Bleielektrode in der Präparierungsflüssigkeit durch schliess-

[1]) Siehe weiter unten.

liches Wenden des Stromes reduziert wird, solange die Elektrode aus reinem Blei besteht. Aus gewöhnlichem Handelsblei bestehende Kathoden aber, welche in oberflächlich elektrolytisch oxydiertem Zustande verwendet ebenfalls normale Reduktionswirkung zeigen, haben mir, wenn die Superoxydschicht in der Präparierungsflüssigkeit durch Stromwendung reduziert worden war, mehrfach sehr starke Abweichungen vom normalen Kurvenverlauf ergeben. Fig. 7 zeigt den anfänglichen Verlauf an einer solchen Kathode IV, welche am Schlusse der Präparierung 10 Minuten lang reduziert worden war.

Elektroden, welche nicht auf elektrolytischem Wege, sondern durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure oder konzentrierter Schwefelsäure präpariert waren, ergaben ebenfalls zum Teil beträchtliche Abweichungen von der normalen Reduktionswirkung. In anbetracht der Zweckdienlichkeit und bequemen Ausführbarkeit der elektrolytischen Präparierung habe ich übrigens solche Versuche nur in engen Grenzen ausgeführt.

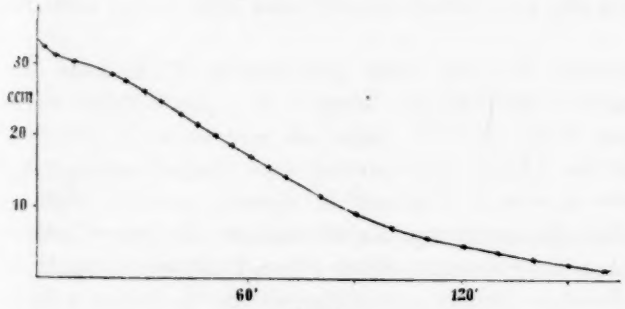


Fig. 6.

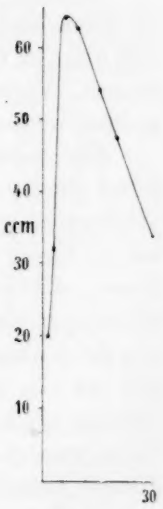


Fig. 7.

3. Einfluss von Fremdmetallen auf die Reduktion des Caffeïns an Bleikathoden.

Dieser Einfluss wurde nach drei Methoden festgestellt. Einmal wurden Bleikathoden benutzt, auf welchen von vornherein das betreffende Metall in geringer Menge niedergeschlagen war, zum zweiten wurde das Metall als Salzlösung der Kathodenflüssigkeit vor Beginn des Ver-

suchs zugesetzt. In diesen beiden Fällen hat man den Reduktionsverlauf mit einem unter normalen Verhältnissen beobachteten zu vergleichen, um jenen Einfluss der Fremdmetalle erkennen zu können. Endlich wurde vielfach die Reduktion zunächst unter normalen Verhältnissen in Gang gesetzt und erst dann die Metallsalzlösung eingeführt. Von letzterer wurde bei allen Versuchen nur 0·1 ccm angewendet, so dass die damit verbundene Vermehrung des Gefässinhalts vernachlässigt werden konnte. Bei der geringen Menge der angewendeten Salze ist eine irgend in Betracht kommende Änderung des Flüssigkeitswiderstandes in dem Kathodenraum ausgeschlossen, so dass die bei jenen Zusätzen beobachteten, zum Teil sehr beträchtlichen Änderungen der Klemmenspannung des Apparats (bei gleichgehaltener Stromstärke) im wesentlichen allein auf eine Änderung des Potentialsprungs an der Kathode zurückgeführt werden müssen. In einigen Fällen sind auch Versuche mit Kathoden aus reinem Metall ausser Blei angestellt worden, welche in diesem Kapitel Erwähnung finden mögen.

Einfluss von Platin. An Kathoden von reinem Platin, einerlei ob blank oder platiniert, habe ich bei Stromdichten von 12 Amp. pro 100 qcm in Caffeïnlösungen keine Spur von Reduktion wahrnehmen können. Versuche mit sehr hohen Stromdichten sind bisher nicht ausgeführt worden.

Die reduzierende Wirkung einer präparierten Bleikathode wird schon durch äusserst geringfügige Mengen von oberflächlich darauf niedergeschlagenem Platin zerstört. Selbst als eine solche Elektrode III nur in ihrem unteren Fünftel elektrolytisch (aus Platinchlorwasserstofflösung) mit einem minimalen Platinanflug versehen wurde, zeigte sie keine Spur von Reduktionswirkung. Es scheint also der Stromübergang aus der Elektrode in die Flüssigkeit unter diesen Umständen ausschliesslich an den platinierten Stellen der Elektrode zu geschehen. Dieser Versuch erklärt auch die Thatsache, dass es mir mit einmal platinierten Bleielektroden auch nach besonders sorgfältigem Abreiben mit Sand und Wasser niemals mehr gelungen ist, einen ganz normalen Reduktionsverlauf zu erzielen.

Nach der dritten der oben genannten Methoden gelingt es leicht, die Grenze, bis zu welcher sich eine solche schädigende Wirkung des Platins auf Bleielektroden nachweisen lässt, annähernd zu bestimmen. Dahingehende Versuche wurden mit präparierten Kathoden III angestellt (Fig. 8, 9 und 10). Im Zeitpunkt der gestrichelten Vertikalen wurden je 0·1 ccm einer Platinchlorwasserstoffsäure steigender Verdünnung in den Kathodenraum eingeführt. Die beigeschriebenen Mengen Platin sind

pro 100 qcm Kathodenfläche berechnet. Bei Zusatz von 4 mg Platin pro 100 qcm (thatsächlich angewandt 0·4 mg bei 10 qcm Fläche) hört die Reduktionswirkung innerhalb weniger Minuten völlig auf. Bei 0·4 mg liess sich direkt nach dem Zusatz noch eine Ablesung machen, welche kräftige Reduktionswirkung ergab, aber auch hier ist nach etwa fünf Minuten nur noch spurenweise, nach 10 Minuten keine Reduktionswirkung vorhanden. Bei 0·04 mg Platin wird der Endzustand noch langsamer, aber ebenso vollständig erreicht. Auch bei dieser äussersten Verdünnung hat eine nachträgliche Zugabe von Bleiacetatlösung, wie aus Fig. 10 zu ersehen, keinerlei Änderung zur Folge. Auch erholt sich die Reduktion selbst bei längerem Fortsetzen der Elektrolyse nicht von selbst[1]). 0·1 ccm der nochmals aufs Zehnfache verdünnten Platinlösung, also $^1/_{250}$ mg Platin pro 100 qcm Kathodenfläche endlich zeigte keinen mit den bisher verwendeten Apparaten sicher erkennbaren Einfluss mehr

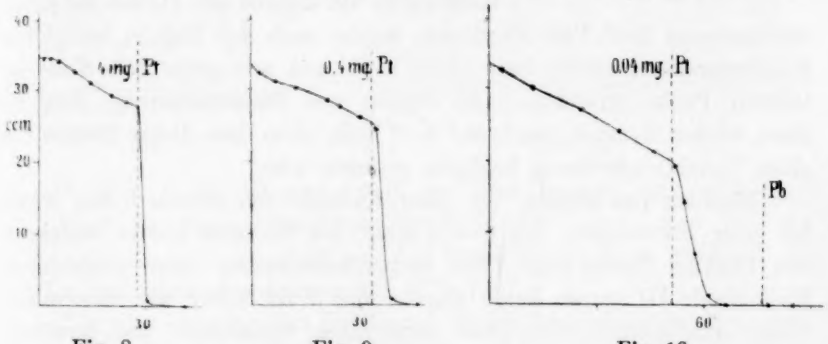


Fig. 8. Fig. 9. Fig. 10.

auf den Verlauf der Kurve. Die Grenze der störenden Wirkung von Platin auf die Reduktion des Caffeïns unter den beschriebenen Bedingungen mit einer Bleielektrode liegt demnach zwischen 0·04 und 0·004 mg Platin pro 100 qcm Kathodenfläche. Man wird annehmen müssen, dass die störende Wirkung des Platinzusatzes erst dann zustandekommt, wenn das Metall auf der Kathode niedergeschlagen ist. Daher tritt die Störung desto langsamer ein, je verdünnter die Platinlösung ist. Sie wird vollkommen erst, wenn die Konzentration des Platins an der Kathodenoberfläche einen bestimmten Wert angenommen hat. Daher ist eine teilweise Reduktionswirkung an einer Bleikathode auch dann nicht ausgeschlossen, wenn die Kathodenflüssigkeit von vornherein so viel Platin enthält, dass es, vollständig auf der Kathode niedergeschlagen, hinreichen würde, die Wirkung zu verhindern. Dies zeigt Fig. 11,

[1]) Vergl. dagegen unten „Einfluss von Kupfer".

welche an einer Bleikathode III beobachtet wurde, als der Caffeïnlösung pro Liter 0·2 mg Platin als Platinchlorwasserstoff von vornherein zugesetzt war.

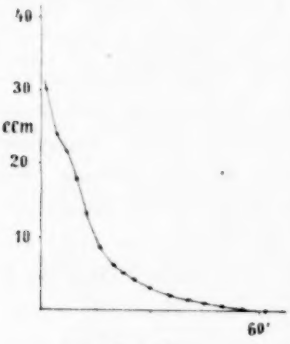


Fig. 11.

Bei irgend beträchtlicheren Platinkonzentrationen der Kathodenflüssigkeit dagegen kann eine Wirkung auch zu Beginn des Stromdurchgangs nicht beobachtet werden.

Parallel mit dem Verschwinden der Reduktionswirkung nach Zugabe der Platinchloridlösung in den Kathodenraum geht ein sehr beträchtliches Sinken der Klemmenspannung im Apparat, also eine Herabsetzung der Potentialdifferenz an der Kathodengrenzschicht.

Bei einem der Fig. 9 entsprechenden Versuch wurde vor Zugabe des Platins die Klemmenspannung 3·68 Volt abgelesen, welche nach der Zugabe bei gleichgehaltener Stromstärke sehr rasch sank und mit etwa 3·06 Volt den tiefsten Punkt erreichte. Auf Zugabe von Bleiacetatlösung stieg sie dann wieder ziemlich rasch auf 3·16 Volt, ohne dass dieses Steigen von einer Reduktionswirkung begleitet gewesen wäre.

Einfluss von Silber. An einer Kathode von reinem Silber wurde bei einer Stromdichte von 6—12 Amp. pro 100 qcm keine Reduktion des Caffeïns beobachtet. Die Reduktionswirkung einer präparierten Bleikathode III wurde durch Zugabe von 3 mg Silber als Silbersulfatlösung zur Kathodenflüssigkeit sehr rasch vermindert und innerhalb etwa 10 Minuten bis auf Spuren zum Verschwinden gebracht. Auf Zusatz von Bleiacetatlösung erholte sich die Reaktion rasch zu etwa $^1/_3$ der Höhe vor dem Silberzusatz und verlief dann längere Zeit in ungefähr gleicher Höhe weiter.

Einfluss von Kupfer. Versuche mit reinen Kupferelektroden habe ich bisher nicht ausgeführt, aber folgender Versuch scheint mir die Möglichkeit auszuschliessen, dass an solchen eine irgend erhebliche Reduktion des Caffeïns erzielt werden könne. Als nämlich eine 50 mg Kupfervitriol (14·4 mg Kupfer) enthaltende Caffeïnlösung (20 ccm) mit einer präparierten Elektrode III elektrolysiert wurde, trat innerhalb 2 Stunden keine Spur von Reduktion ein. Die Elektrode zeigte sich mit einer rotbraunen Schicht überzogen.

Als bei zwei anderen Versuchen während einer im normalen Gang befindlichen Reduktion (Kathode III, 20 ccm Kathodenflüssigkeit, Stromstärke 1·2 Amp.) 1·5 mg Kupfer pro 100 qcm Kathodenfläche als Sulfat

eingetragen wurden, konnte eine deutliche Einwirkung auf die Kurve nicht erkannt werden. 3·15 mg Kupfer pro 100 qcm hatten dagegen in zwei beobachteten Fällen übereinstimmend ein rasches Abfallen der Reduktionswirkung, in einem Fall bis zum Aufhören der Wirkung, im anderen Falle auf etwa $^1/_{10}$ derselben zur Folge. In beiden Fällen aber erholte sich die Reduktionskraft nach einiger Zeit wieder von selbst. Einen dieser Fälle zeigt Fig. 12.

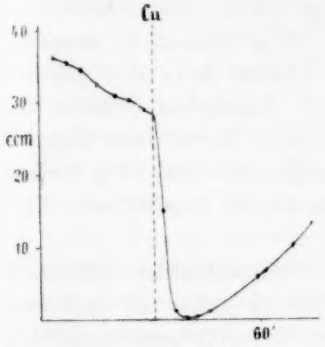


Fig. 12.

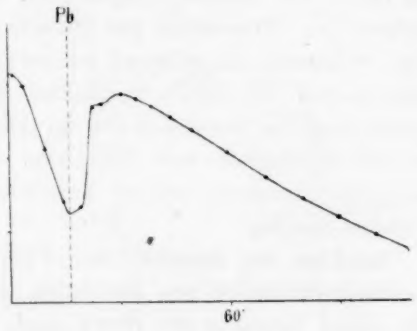


Fig. 13.

Hand in Hand mit dem Abfall der Reduktionswirkung geht dabei ein Abfall der Klemmenspannung im Falle der Fig. 12 von 3·75 auf 3·58 Volt, dem Wiederansteigen der Reduktionswirkung entprach ein solches der Klemmenspannung auf 3·70 Volt.

Über die Ursachen des spontanen Wiederanwachsens der Klemmenspannung und der Reduktionswirkung kann ich, wie schon im einleitenden Teil erwähnt, nur Vermutungen anstellen. Es mag sein, dass dabei die in letzter Zeit mehrfach hervorgehobenen „Verstäubungserscheinungen" eine Rolle spielen, dass also der geringfügige zunächst an der Kathode entstehende Kupferanflug allmählich wieder abgestossen wird, oder es mag sich das abgeschiedene Kupfer allmählich in die Masse des Bleies hineinverteilen, so dass seine Konzentration an der äussersten Oberfläche und damit auch die störende Wirkung allmählich abnimmt. Der letztere Prozess mag vielleicht in der bekannten auflockernden „selbstpräparierenden" Wirkung des Stroms auf Bleikathoden eine Unterstützung finden. Es sei übrigens hervorgehoben, dass ein solches spontanes Sich-Erholen der Reaktion nur dann stattfindet, wenn der Kupferzusatz sich nahe jener unteren Grenze bewegt (s. oben), unterhalb welcher er überhaupt keinen Einfluss mehr ausübt. Weit rascher, als spontan erholt sich die Reduktionswirkung, wenn der Kathoden-

flüssigkeit Bleiacetatlösung zugesetzt wird. Fig. 13 illustriert für einen Versuch mit Kathode III diesen Fall. Die Lösung enthielt von vornherein 3·15 mg Kupfer pro 100 qcm Kathodenfläche, die Reduktion fing fast normal an, fiel aber rasch ab. Vom Moment des Bleiacetatzusatzes steigt die Kurve mit scharfer Wendung anfangs langsam, bald aber sehr rasch wieder an, und der Reduktionsprozess läuft dann genau in normaler Weise ab. D. h. z. B. in dem Zeitpunkt, in welchem gerade die Hälfte des Caffeïns reduziert ist, beträgt die Geschwindigkeit (ccm verbrauchter Wasserstoff pro Minute und 10 g anfänglich angewendeter Substanz) 24, während an normalen Kurven unter den gleichen Bedingungen 23—24·5 beobachtet wurde. Ausserdem ergiebt die Ausmessung des Gesamtinhalts der komplizierten Kurve einen Gesamtwasserstoffverbrauch von 2230 ccm, während sich für 10 g Caffeïn 2303 ccm berechnen und an normalen Kurven im Durchschnitt 2250 gefunden wurden.

Einfluss von Quecksilber. Über die Verwendbarkeit von reinen Quecksilberkathoden zur Reduktion des Caffeïns habe ich in letzter Zeit einige Versuche mit Herrn cand. chem. Schmitz gemeinschaftlich ausgeführt, welche später genauer beschrieben werden sollen. Sie haben ergeben, dass das Caffeïn unter sonst gleichen Umständen an Quecksilber leichter reduziert wird als an Bleikathoden, ein Resultat, welches mit dem Befund von Caspari, dass die „Überspannung" des Quecksilbers die des Bleies um 0·14 Volt übertrifft, in völliger Übereinstimmung steht. Die Versuche sind mit einer Lösung von Caffeïn in 50%iger Schwefelsäure, welche im Liter 50 g Caffeïn enthielt, mit 60 Amp. Stromkonzentration und 500 qcm Kathodenfläche pro Liter Kathodenflüssigkeit angestellt und ergaben für eine Kathode aus reinem, frisch destilliertem Quecksilber eine anfängliche Stromausbeute von etwa 85%, während für eine Bleikathode unter den gleichen Verhältnissen ca. 61% gefunden wurden. Beim Vergleich dieser Zahlen ist in Rücksicht zu ziehen, dass die Form der Apparate eine recht verschiedene war, da die Quecksilberkathode als horizontale Fläche in Anwendung kommen musste, während zum Vergleichsversuch mit Blei der oben genauer beschriebene Apparat benutzt wurde. Wie weit dieser Unterschied das Verhältnis jener Zahlen beeinflusst, muss erst durch weitere Versuche festgestellt werden.

Die Quecksilberelektrode durch eine amalgamierte Bleielektrode zu ersetzen, geht nicht an. Wiederum völlig in Übereinstimmung mit der Angabe von Caspari, dass die Überspannung an einer amalgamierten Bleielektrode kleiner sei als an reinem Blei (um 0·1 Volt), steht

nämlich meine Beobachtung, dass auch die Reduktion des Caffeïns an einer amalgamierten Bleielektrode weniger leicht erfolgt als an einer solchen von reinem Blei, und ferner, dass ein in normalem Gang befindlicher Reduktionsprozess an einer Bleielektrode durch Zugabe von Quecksilber beträchtlich herabgesetzt wird. Letzteres wurde mit präparierten Bleikathoden III in drei Versuchen konstatiert, von denen der eine in Fig. 14 verbildlicht ist. In diesem Fall wurden zuerst 50 und dann noch 250 mg Quecksilber pro 100 qcm Kathode als Quecksilberchloridlösung eingetragen, wobei auf den ersten Zusatz eine ziemlich beträchtliche Senkung der Reaktionsgeschwindigkeitskurve auffällt, welche durch den zweiten Zusatz nicht wesentlich geändert wird. Auf etwa halber Höhe verläuft dann die Kurve, selbstverständlich etwas weniger steil als vor dem Quecksilberzusatz, weiter.

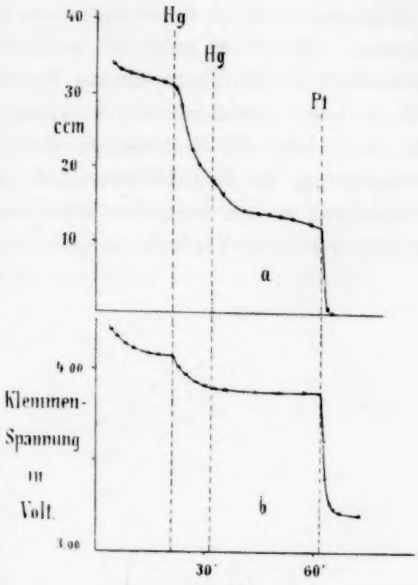


Fig. 14.

Bei diesem Versuch wurden auch die Spannungsverhältnisse etwas genauer bestimmt. Die Änderung der Klemmenspannung, welche nach den in der Einleitung erörterten Überlegungen hier gleichgesetzt werden darf der Änderung des Potentialsprungs an der Kathode, ist in Fig. 14b dargestellt, wobei deutlich der Parallelismus im Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeits- und der Spannungskurve hervortritt. Schliesslich wurden bei diesem Versuch in die Kathodenflüssigkeit noch 20 mg Platin pro 100 qcm zugegeben, wodurch die Reduktion alsbald unterdrückt und die Klemmenspannung noch sehr beträchtlich vermindert wird. Die durch den Quecksilberzusatz erreichte Verminderung der Klemmenspannung beträgt etwas weniger als $^1/_3$ von der, welche nachher durch den Platinzusatz hervorgebracht wurde.

Die Fig. 15 zeigt den Reaktionsverlauf an einer von vornherein elektrolytisch amalgamierten Bleielektrode III. Die Reduktion verlief hier nur mit etwa der halben Anfangsgeschwindigkeit, welche an einer reinen Bleielektrode beobachtet wird.

Einfluss von Zinn. Nach den Angaben von Caspari über die Überspannungswerte (für Zinn 0·53 Volt) sollte man erwarten, mit Zinnelektroden etwa denselben Reduktionserfolg am Caffeïn erzielen zu können, wie mit amalgamierten Bleielektroden (0·54 Volt). Ich habe aber an Zinnelektroden, welche in Formen aus schwer schmelzbarem Glas gegossen waren, keine Spur von Reduktion des Caffeïns nachweisen können. Daraufhin habe ich nach der in der Einleitung skizzierten neuen Methode die Überspannung für dasselbe Zinn bestimmt und wesentlich niedriger gefunden als Caspari, nämlich zu 0·3 Volt, so dass also auch hier die Bestimmung des Überspannungswerts sich mit der Beobachtung im Reduktionsverlauf im Einklang findet. Worauf der Unterschied in den Befunden von Caspari und mir zurückzuführen ist, müssen erst neue Versuche zeigen.

Fig. 15.

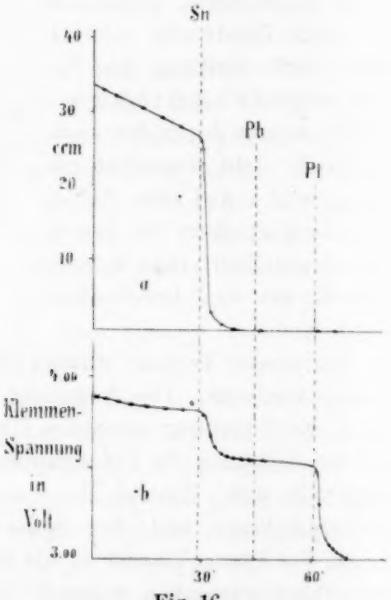


Fig. 16.

Ganz in Übereinstimmung mit den Befunden an reiner Zinnelektrode stehen die Beobachtungen, welche ich über den Einfluss eines Zinnzusatzes bei der Reduktion des Caffeïns mit präparierten Bleikathoden gemacht habe. Die Zugabe von 60 mg Zinn als Zinnchlorürlösung bringt die Reduktion in kürzester Zeit vollständig zum Stillstand, und letztere erholt sich auch nach Zugabe von Bleiacetat nicht mehr (Fig. 16). In Fig. 16b finden sich wieder (vergl. oben „Einfluss von

Quecksilber") die während des Versuchs beobachteten Klemmenspannungen in einer Kurve eingetragen. Auch hier ist ein ganz analoger Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeits- und Klemmenspannungskurve zu bemerken. Der Potentialabfall bei Zugabe des Zinns beträgt hier etwa $^1/_2$ von dem bei Zugabe von Platin.

Einfluss von Eisen. Auch Eisen stört die Reduktion des Caffeïns in schwefelsaurer Lösung ganz erheblich, aber es ist für das Zustandekommen einer wesentlichen Störung doch schon eine recht ansehnliche Konzentration der Kathodenflüssigkeit an Eisen notwendig, so dass Störungen infolge Verunreinigung durch Eisen nicht schwer zu vermeiden sein werden. Da sich jedenfalls auf der Kathode nur ein minimaler Teil des zugesetzten Eisens niederschlagen wird, so ist hier die für die Störung massgebende Grösse nicht die Menge Eisen pro qcm Kathode, sondern die Konzentration desselben in der Flüssigkeit.

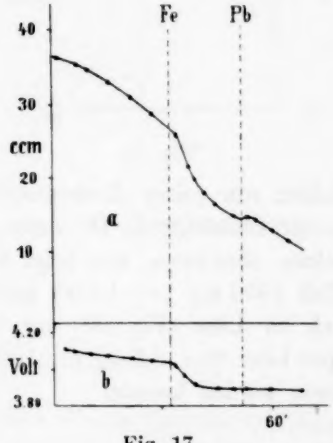


Fig. 17.

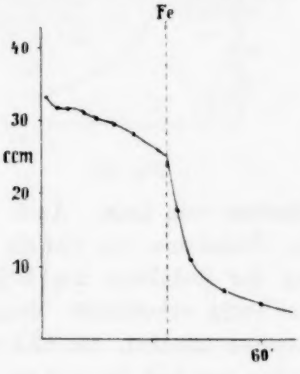


Fig. 18.

Fig. 17 zeigt den Einfluss eines Zusatzes von 140 mg Eisen als Sulfat pro Liter Kathodenflüssigkeit (pro 500 qcm Kathodenfläche) auf eine mit Kathode III inszenierte Caffeïnreduktion; Fig. 18 denselben Einfluss für 280 mg Eisen. Im ersteren Fall ist auch der Einfluss eines nachherigen Zusatzes von Bleiacetat untersucht worden, und es zeigt sich, dass in der That ein solcher der Reduktion, wenn auch nur wenig, so doch wieder etwas aufhilft. Endlich wurde hier auch die Änderung der Klemmenspannung beobachtet, und die in Fig. 18b gezeichnete Kurve zeigt deutlich einen Abfall derselben beim Eisenzusatz; dagegen zeigt der nachherige Bleizusatz auf die Kurve der Klemmenspannung keinen mit den bisher angewendeten Instrumenten sicher

nachweisbaren Einfluss. Ein weiterer Versuch, bei welchem pro Liter 140 mg Eisen eingetragen wurden, liess einen Einfluss desselben auf die Geschwindigkeitskurve nicht mehr mit Sicherheit konstatieren. Figur 19a entspricht einem gleichfalls mit präparierter Kathode III durchgeführten Versuch, bei welchem der Kathodenflüssigkeit von vornherein 200 mg Eisen pro Liter als Sulfat zugegeben war. Fig. 19b zeigt den Verlauf unter gleichen Bedingungen ohne Eisenzusatz.

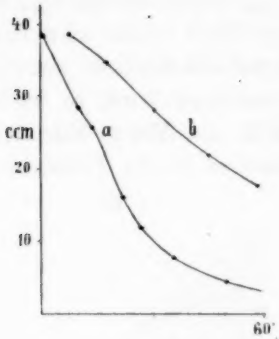


Fig. 19.

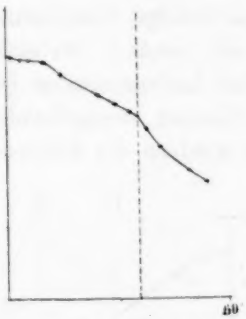


Fig. 20.

Einfluss von Zink. Auch ein Zusatz von reiner Zinksulfatlösung bei der Reduktion von Caffeïn mit einer Bleielektrode III hatte eine Störung der Reduktion zur Folge, welche allerdings, wie beim Eisen, nur bei recht erheblichen Mengen Zink (650 mg pro Liter) grössere Dimensionen annahm, bei 82·5 mg Zink im Liter (Fig. 20) nur mehr geringfügig war und bei 31·5 mg Zink pro Liter (d. i. 6,3 mg pro 100 qcm Kathodenfläche) nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

4. Verlauf der Reduktion von Pyridin in schwefelsaurer Lösung.

Die Reduktion von Pyridin in schwefelsaurer Lösung ist zuerst von Ahrens[1]) ausgeführt und von der Firma E. Merck zum Patent angemeldet worden. Neuerdings ist über ein Zusatzpatent referiert worden[2]), in welchem hervorgehoben wird, dass die Reduktion nur mit Blei, Silber und Quecksilberkathoden durchgeführt werden kann, und dass zur Erzielung eines guten Reduktionserfolgs eine gewisse Konzentration der Säure und Freisein derselben von fremden Metallen notwendig sei. Im letzteren Punkt stimmt also die Erfahrung der Technik beim Pyridin

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 578.
[2]) Chem. Centralblatt 1899, II, 982.

völlig mit dem überein, was sich für das Caffeïn aus den Resultaten dieser Abhandlung folgern lässt. Ich habe, bevor mir jener Patentinhalt bekannt war, einen Versuch mit Pyridin angestellt, um zu untersuchen, ob auch hier Platin die Reduktion störe. Die Reduktion wurde mit einer präparierten Bleielektrode III und mit einer Lösung in 50%iger Schwefelsäure, welche 100 g Pyridin im Liter enthielt, angestellt, die Stromdichte war 12 Amp. pro 100 qcm. Ein Zusatz von 0·04 mg Platin pro 100 qcm Kathodenfläche als Platinchlorwasserstoff der Lösung zugesetzt, hatte ein sehr rasches Verschwinden der Reduktionswirkung zur Folge.

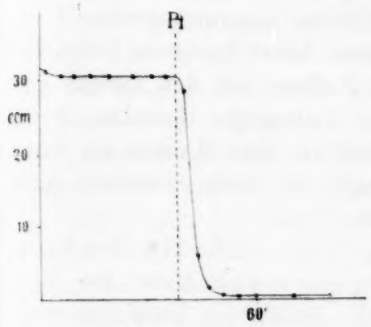


Fig. 21.

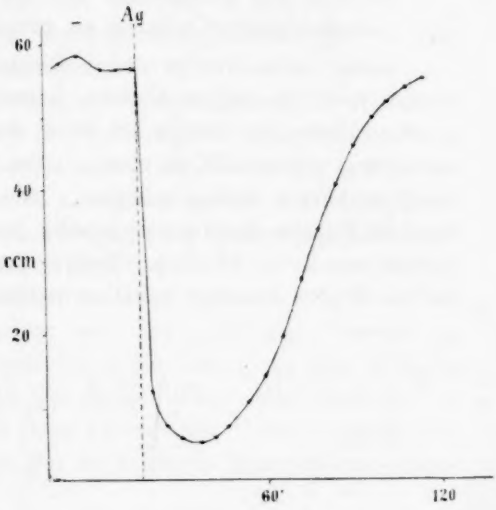


Fig. 22.

Nach diesem Resultat und den allgemeinen Gesichtspunkten, welche im Vorstehenden entwickelt worden sind, muss die in dem zitierten Patentreferat enthaltene Angabe auffallen, dass die Reduktion des Pyridins auch an Silberelektroden gelinge. Ich habe dieselbe daher nachgeprüft und nicht bestätigt gefunden.

Zum ersten konnte ich in einer Lösung von Pyridin in 50%iger Schwefelsäure bei Stromkonzentrationen zwischen 60 und 250 Amp. pro Liter Kathodenflüssigkeit, beziehungsweise einer Stromdichte von 12—50 Amp. pro qcm Kathodenfläche, an einer Kathode von chemisch reinem Silber keine Spur von Reduktionswirkung beobachten, zum zweiten wurde die an einer Bleikathode III im Gang befindliche Reduktion der gleichen Pyridinlösung, wie Fig. 22 zeigt, schon durch Zusatz sehr geringer Mengen Silbersulfatlösung, nämlich 1 mg Silber pro

100 qcm Kathodenfläche, wenigstens vorübergehend, fast völlig zum Stillstand gebracht. Allerdings erholte sich die Reduktion, ähnlich, wie das für Caffeïn bei Zusatz geringer Mengen von Kupfer beobachtet worden ist, von selbst wieder ziemlich rasch. Es lässt sich daraus, wie auch schon aus der Fig. 21, der Schluss ziehen, dass das Pyridin ziemlich viel leichter elektrolytisch reduziert wird, als das Caffeïn, ein Ergebnis, das wohl auch mit den Erfahrungen bei Verwendung rein chemischer Reduktionsmittel im Einklang steht.

5. Einfluss der Temperatur auf die Reduktion des Caffeïns in schwefelsaurer Lösung an präparierten Bleielektroden.

Bisher habe ich in dieser Richtung nur einige Vorversuche gemacht in der speziellen Absicht, festzustellen, inwieweit gewisse Temperaturänderungen, welche bei der in dieser Arbeit benutzten Versuchsanordnung unvermeidlich waren, einen Einfluss auf den Verlauf der Reaktionskurven haben möchten. Jene Änderungen bestehen darin, dass zu Beginn der Operation etwa innerhalb fünf Minuten die Temperatur um 1 bis 2° stieg. Später konnte sie leicht innerhalb eines halben Grades konstant gehalten werden.

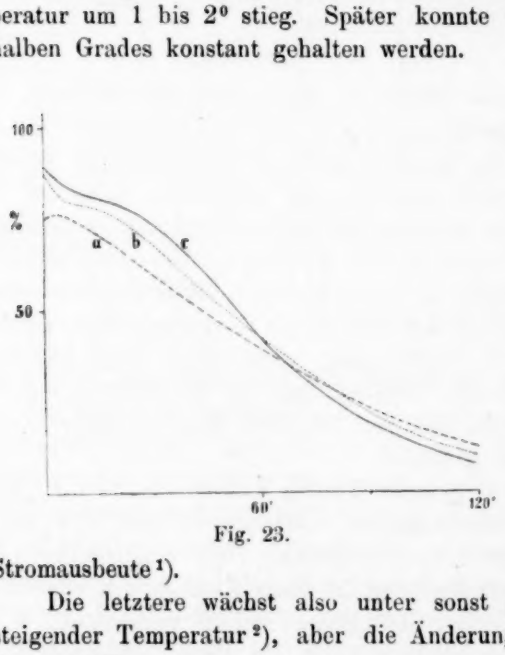


Fig. 23.

Die Fig. 23 *a*, *b* und *c* verbildlicht den Verlauf der Reduktion einer Lösung von Caffeïn in 50%iger Schwefelsäure von der Anfangskonzentration 100 g im Liter an einer Bleikathode III (Stromkonzentration 60 Ampère, Kathodenfläche 500 qcm pro Liter)

a bei 5— 6°,
b bei 18—19°,
c bei 40—42°,

und zwar in Kurven der Stromausbeute[1]).

Die letztere wächst also unter sonst gleichen Bedingungen mit steigender Temperatur[2]), aber die Änderung derselben ist verhältnis-

[1]) Vergl. oben: „Berechnung und Demonstration der Resultate".

[2]) Über die anfänglichen Abweichungen im Verlaufe der Kurven vgl. unten „Einfluss wechselnder Stromstärke etc."

mässig nicht sehr gross, so dass die eben erwähnten Temperaturschwankungen während eines Versuchs bei der bisher angewendeten Darstellungsart der Versuchsergebnisse vernachlässigt werden durften.

6. Einfluss wechselnder Stromstärke auf die Reduktion des Caffeïns.

Die folgenden Versuche sind bei ungefähr 18° an präparierten Bleikathoden III (500 qcm Kathodenfläche pro Liter Kathodenflüssigkeit) mit einer Anfangskonzentration von 100 g Caffeïn im Liter angestellt, und zwar wurde die Stromstärke variiert von 30 bis 50 Ampère pro Liter Kathodenflüssigkeit, oder also pro 500 qcm Kathodenfläche.

Das Gesetz der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Stromstärke würde sich unter normalen Verhältnissen am einfachsten aus einer Vergleichung der Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion ergeben. Aber gerade hier machte sich ein störender Umstand geltend, den ich bis jetzt noch nicht mit Sicherheit aus meinen Versuchen eliminieren konnte. Es erstreckt sich nämlich die Übereinstimmung zwischen zwei unter anscheinend gleichen Bedingungen gewonnenen Reaktionsbildern nicht immer auf den Anfang derselben. Meist allerdings beginnt bei sorgfältigem Arbeiten die Reduktion mit dem maximalen Werte der Geschwindigkeit, aber nicht selten setzt sie trotz aller Vorsicht zunächst mit einem etwas geringeren Werte ein und steigt erst im Laufe von zwei bis zehn Minuten zur maximalen Höhe. Man wird in der Annahme kaum fehl gehen, dass diese anfänglichen Unregelmässigkeiten mit minimalen Verunreinigungen der verwendeten Agenzien und Apparate zusammenhängen.

In anbetracht dieser Unregelmässigkeiten erscheint ein Vergleich der Resultate der mit wechselnder Stromstärke im gleichen Apparat ausgeführten Caffeïnreduktionen auf Grund der Anfangsgeschwindigkeiten nicht angängig. Der Einfluss der ersteren verschwindet jedoch in der Hauptsache, wenn man die Integrale der Reaktionsgeschwindigkeiten etwa über die ersten zehn Minuten, d. h. also die in den ersten zehn Minuten verbrauchten Wasserstoffmengen in Vergleich zieht. Ich habe die letzteren aus den Reaktionsgeschwindigkeitskurven mit dem Planimeter abgenommen und fand folgende Werte:

Stromstärke	30	40	50	60	70	80	120 Ampère pro Liter
Wasserstoff	150	215	260	317	368	425	635 ccm

oder also für 1 Ampère Stromstärke pro Liter Kathodenflüssigkeit

	5·0	5·4	5·2	5·3	5·3	5·3	5·3 ccm.

Es findet sich also sehr nahe Proportionalität zwischen Stromstärke und der in den ersten zehn Minuten entwickelten Wasserstoff-

menge oder, was das gleiche bedeutet, der zur Reduktion des Caffeïns verbrauchte Bruchteil der Stromstärke ist in den bei diesen Versuchen eingehaltenen Grenzen von der Stromstärke und damit auch der Stromdichte unter sonst gleichbleibenden Bedingungen nahezu unabhängig.

Eine andere Methode, sich von den anfänglichen Unregelmässigkeiten der Kurven unabhängig zu machen, besteht darin, dass man an Reaktionsgeschwindigkeitskurven durch Ausmessen mit dem Planimeter den Zeitpunkt bestimmt, nach welchem ein bestimmter Bruchteil des theoretisch zur Reduktion des gesamten Caffeïns notwendigen Wasserstoffs verbraucht ist und die Reaktionsgeschwindigkeiten oder Stromausbeuten in diesem Zeitpunkt vergleicht.

Ich habe für die Auswertung der oben genannten Versuche mit wechselnder Stromstärke in diesem Sinne den Zeitpunkt gewählt und auf jeder Reaktionsgeschwindigkeitskurve aufgesucht, zu welchem die Hälfte des Caffeïns reduziert war. Dieser Punkt fällt bei sämtlichen Versuchen ausserhalb der unregelmässigen Stellen der Kurve. Auf der zugehörigen Stromausbeutekurve wurde dann jedesmal die jenem Zeitpunkt, also der Caffeïnkonzentration 50 g im Liter, entsprechende Stromausbeute abgelesen. So erhielt ich folgende Tabelle:

Stromstärke	30	50	60	70	80	120 Ampère pro Liter
Stromausbeute	53	55	58·5	59	57	59 %.

Auch hier tritt deutlich eine annähernde Konstanz der Stromausbeute bei wechselnder Stromstärke unter sonst gleichbleibenden Bedingungen hervor. Die Abweichungen, wenigstens der vier letzten Werte voneinander, werden die Versuchsfehlergrenzen kaum überschreiten.

7. Einfluss wechselnder Stromdichte bei gleichbleibender Stromkonzentration auf die Reduktion des Caffeïns.

Die Versuche wurden in porösen Zellen gleicher Grösse, aber mit präparierten Bleikathoden von verschiedenem Durchmesser an einer Caffeïnlösung in 50%iger Schwefelsäure von der Konzentration 100 g im Liter angestellt. Die Stromstärke wurde nach dem Volumen der Kathodenflüssigkeit so bemessen, dass stets auf ein Liter derselben 60 Ampère zur Wirkung kamen.

Die Fig. 24 verbildlicht fünf solcher Versuche, und zwar entspricht die Kurve *a* einem Versuch mit Kathode I[1]), *b* einem solchen mit Kathode II etc., so dass also für die folgenden Stromdichten (in Ampère

[1]) Vergl. oben: „Kathoden".

pro qdm) die den darüber gesetzten Buchstaben entsprechenden Kurven der Stromausbeute gefunden worden sind:

Kurven	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
Stromdichte	30	18	12	6	3

Wenn man von den offenbaren Unregelmässigkeiten der Kurven zu Beginn der Reduktion[1]) absieht, so ist nicht zu verkennen, dass bei entsprechenden Caffeïnkonzentrationen die Stromausbeute desto höher war, je kleiner die Stromdichte gewählt wurde. Ich habe hier wiederum nach der im vorigen Abschnitte beschriebenen Methode auf den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskurven den Zeitpunkt bestimmt, in welchem die Hälfte des Caffeïns reduziert war. Die betreffenden Zeitpunkte sind in Fig. 24 durch Kreuze hervorgehoben. Hierdurch wird die Beziehung zwischen Stromdichte und Stromausbeute besonders evident.

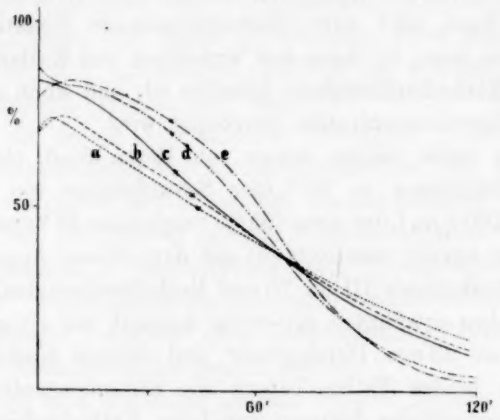


Fig. 24.

Zugleich ersieht man aus der Figur, dass die Form der Stromausbeutekurven[2]) desto mehr sich der geraden Linie nähert, je höher die Stromdichte ist, dass sie aber bei kleinen Stromdichten oder also bei grossen Kathodenflächen sehr stark von der geraden Linie abweicht. Bei hohen Stromdichten oder, im Vergleich zum Flüssigkeitsvolumen, kleinen Kathoden würde sich also unter sonst gleichen Bedingungen wenigstens annähernd Proportionalität zwischen Caffeïnkonzentration und Stromausbeute (oder Reaktionsgeschwindigkeit) ergeben, nicht so aber bei kleinen Stromdichten oder grossen Kathoden. Ein näheres rech-

[1]) Vergl. oben „Einfluss wechselnder Stromstärke etc."

[2]) Gleiches gilt für die Reaktionsgeschwindigkeitskurven.

nerisches Eingehen auf diese Beobachtungsresultate möchte ich verschieben, bis weitere mit feineren Hilfsmitteln in Angriff genommene Versuchsreihen abgeschlossen sein werden.

8. Vergleichung des Reduktionsverlaufs in Apparaten verschiedener Grösse.

Um die für die Anwendung der elektrolytischen Reduktion als präparative Methode sehr wichtige Frage zu untersuchen, inwieweit und unter welchen Gesichtspunkten die Befunde über den zeitlichen Verlauf der Reduktionen, wie sie an den kleinen, bis hierher ausschliesslich berücksichtigten Apparaten gewonnen werden, auf grössere Apparate übertragen werden dürfen, habe ich mehrfach Reduktionen in einem solchen Apparate mit einer Thonzelle von 49 mm lichter Weite ausgeführt. Es hat sich ergeben, dass in Apparaten verschiedener Grösse, aber analoger Konstruktion dann sehr nahe übereinstimmende Reaktionsbilder gewonnen werden, wenn in ihnen das Verhältnis von Kathodenfläche zum Volumen der Kathodenflüssigkeit dasselbe ist, und wenn ausserdem mit der gleichen Stromkonzentration gearbeitet wird.

Als Beleg dafür mögen einige von Herrn cand. chem. Schmitz mit einer Caffeïnlösung in 50%iger Schwefelsäure von der Anfangskonzentration 100 g im Liter ausgeführte vergleichende Versuche mitgeteilt sein. Dieselben wurden einerseits (*a*) mit dem kleinen Apparat und einer präparierten Bleikathode III an 20 ccm Kathodenflüssigkeit, andererseits (*b*) mit dem eben erwähnten grösseren Apparat mit einer präparierten Bleikathode von 23 mm Durchmesser und 50 ccm Kathodenflüssigkeit angestellt. In beiden Fällen betrug die Stromkonzentration 60 Ampère, die Kathodenfläche 500 qcm pro Liter Kathodenflüssigkeit.

Die erzielten Kurven der Stromausbeute fielen thatsächlich recht nahe zusammen, wie aus der folgenden Tabelle der von zehn zu zehn Minuten abgenommenen Stromausbeuten zu ersehen ist:

	Stromausbeute nach Verlauf von											
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	140 Minuten
a	78·5	75·0	67·3	59·2	49·8	42·2	35·5	28·6	22·6	16·3	9·6	7·0 %
b	81·5	76·5	69·0	59·2	49·5	41·5	33·3	26·5	21·0	16·2	9·8	6·0 %

Übrigens habe ich im Laufe meiner Arbeiten vielfach Gelegenheit gehabt, die zuerst in dem kleinen geschlossenen Apparat ausgeführten Reduktionen später in weit grösseren offenen Apparaten (bis zu 500 ccm Inhalt) vorzunehmen und durch Endreaktionen oder Ausbeutebestim-

mungen festzustellen, dass auch in solchen Fällen der Zeitbedarf einer Reduktion wenigstens sehr annähernd der gleiche bleibt, wenn nur Stromkonzentration und Verhältnis der Kathodenfläche zum Volumen der Kathodenflüssigkeit gleich gewählt werden.

Zusammenfassung der Hauptresultate.

1. Die Arbeit schafft eine Methode, welche Eintreten oder Ausbleiben einer Reduktion beim Stromdurchgang durch die Lösung eines reduzierbaren Körpers in einem Elektrolyten und dann den zeitlichen Verlauf derselben bequem und unter den gleichen Versuchsbedingungen zu beobachten gestattet, unter welchen die elektrolytische Reduktion als präparative Methode zweckmässig angewendet wird. An Hand dieser Methode wurde speziell für eine Lösung in verdünnter Schwefelsäure festgestellt:

2. dass die Reduktion schwer reduzierbarer organischer Substanzen, speziell des Caffeïns, nur unter Verwendung eines Kathodenmaterials (für Caffeïn Blei oder Quecksilber) möglich ist, welches eine besonders hohe „kathodische Überspannung" zeigt;

3. dass die früher beobachteten Störungen solcher Reduktionen durch die Verunreinigung der Kathodenoberfläche mit zum Teil minimalen Mengen anderer Metalle erklärt werden können;

4. dass bei Vermeidung solcher Verunreinigungen und bei Verwendung oberflächlich elektrolytisch mit Bleischwamm überzogener („präparierter") Bleikathoden die Störungen verschwinden und im wesentlichen bei mehreren Versuchen unter gleichgewählten Bedingungen übereinstimmende Reaktionsbilder erzielt werden;

5. dass mit dem störenden Einfluss fremder Metalle auf die Reduktion des Caffeïns an einer präparierten Bleikathode eine Herabsetzung des Potentialsprungs an der Kathode parallel geht, so dass also sehr wahrscheinlich der zeitliche Verlauf der Reduktion nur oder wenigstens in erster Linie von der Höhe dieses Potentialsprungs abhängt;

6. dass eine Temperatursteigerung unter sonst gleichbleibenden Bedingungen die Reduktion des Caffeïns in verdünnter Schwefelsäure beschleunigt, aber nur in verhältnismässig geringem Grade;

7. dass die Stromausbeute bei der Reduktion des Caffeïns unter sonst gleichen Bedingungen innerhalb der für die präparative Methode in Betracht kommenden Grenzen annähernd proportional der Stromstärke ist;

8. dass die Stromdichte bei gleicher Caffeïnkonzentration und gleicher Stromstärke pro Liter Kathodenflüssigkeit („Stromkonzentration")

in ziemlich weiten Grenzen einen verhältnismässig geringen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat, und zwar in dem Sinne, dass die Reaktion desto rascher verläuft, je kleiner die Stromdichte, je grösser also die Kathode im Vergleich zum Volumen der Kathodenflüssigkeit ist;

9. dass in analog gebauten Apparaten verschiedener Grösse der Verlauf der Reduktion wenigstens sehr annähernd derselbe bleibt, wenn nur Anfangskonzentration der Substanz, Stromkonzentration und Verhältnis der Kathodenfläche zum Volumen der Kathodenflüssigkeit gleich gewählt werden.

Bei diesen Arbeiten haben mich die Herren Dr. Albert Veit und Dr. Otto Schwab mit grossem Eifer unterstützt, wofür ich ihnen meinen besten Dank sage.

Über den Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Von

Gustav Buchböck.

Der chemisch-mineralogischen Fachsektion der königl. ungar. naturw. Gesellschaft vorgelegt am 31. Oktober 1899.

(Mit einer Figur im Text.)

Von den Faktoren, welche die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion bestimmen, ist bisher nur der Einfluss der Konzentration in allgemein gültiger Weise festgestellt. Die übrigen Umstände, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, fasst man in einem Proportionalitätsfaktor zusammen, welcher eine Funktion der Eigenschaften der reagierenden Körper und jener des Mediums ist, in welchem die Reaktion stattfindet. Während der erstgenannte Einfluss zu individueller Natur ist, um eine allgemein gültige Formulierung erhoffen zu lassen, scheint der Einfluss des Mediums der Forschung leichter zugänglich zu sein. Immerhin stehen die erreichten Resultate mit der aufgewandten Mühe nicht im Einklang. Es mag dies daher rühren, dass der Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit die Resultierende mehrerer Wirkungen ist, welche nach der bisher befolgten Versuchsanordnung nie getrennt zur Beobachtung kamen. van't Hoff hat jüngst eine Theorie dieses Einflusses aufgestellt[1]), welche für die systematische Untersuchung dieses Gebietes von grosser Bedeutung ist. Zum besseren Verständnis des folgenden sei es mir gestattet, die Grundzüge dieser Theorie hier kurz zu wiederholen.

Jede Reaktion strebt bekanntlich einem Gleichgewicht zu, welches durch die Gleichheit der Geschwindigkeiten zweier entgegengesetzter Reaktionen definiert ist. Dann lässt sich die Wirkung des Mediums in zwei Teile zerlegen: in eine „Kontaktwirkung", welche dadurch charakterisiert ist, dass sie beide entgegengesetzte Reaktionen in gleicher Weise beeinflusst und demnach das Gleichgewicht ungeändert lässt,

[1]) Vorlesungen über theoret. und physikal. Chemie 1, 210—222.

ähnlich, wie z. B. Platinschwamm die Bildung und Zersetzung des Jodwasserstoffs beschleunigt, ohne jedoch das Gleichgewicht zu ändern, und in einen Einfluss auf den Molekularbau der reagierenden Körper, und somit auf das Gleichgewicht, welchem das System zustrebt. Während dieser letztere Einfluss, wenigstens zum Teil, individueller Natur und keiner allgemeinen Gesetzmässigkeit unterworfen ist, dürfte die Kontaktwirkung des Mediums durch irgend eine physikalische Eigenschaft desselben bedingt sein. Der Einfluss auf das Gleichgewicht lässt sich nun nach der Theorie van't Hoffs in folgender Weise eliminieren:

Stehen mehrere Lösungen in Bezug auf die reagierenden Körper im Gleichgewicht, so muss ausser den Gleichgewichtsbedingungen, welche für die verschiedenen Lösungsmittel:

$$K_a = \Sigma n l C_a, \quad K_b = \Sigma n l C_b \text{ u. s. w.}$$

lauten mögen, das Verhältnis der Konzentrationen C_a, C_b u. s. w. (schwer lösliche Körper vorausgesetzt) gleich dem der Teilungskoëffizienten, beziehungsweise der Löslichkeiten (S_a, S_b u. s. w.) sein, also:

$$\frac{C_a}{C_b} = \frac{S_a}{S_b}.$$

Es ergiebt sich hieraus:

$$K_a - K_b = \Sigma n l \frac{C_a}{C_b} = \Sigma n l \frac{S_a}{S_b}$$

oder:
$$K_a - \Sigma n l S_a = K_b - \Sigma n l S_b = K,$$

das heisst, die durch die Gleichung:

$$K = \Sigma n l \frac{C}{S}$$

definierte Gleichgewichtskonstante, in welcher die Konzentrationen der reagierenden Körper in Vielfachen jener Mengen ausgedrückt sind, die miteinander im Gleichgewicht stehen, ist von der Natur des Lösungsmittels unabhängig.

Untersucht man demnach eine Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln und definiert, um den Einfluss des Mediums auf das Gleichgewicht zu eliminieren, die Geschwindigkeit nicht durch die bekannte Gleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_1^{n_1} C_2^{n_2} \cdots,$$

sondern durch die Gleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = \varkappa \left(\frac{C_1}{S_1}\right)^{n_1} \left(\frac{C_2}{S_2}\right)^{n_2} \cdots,$$

so steht zu erwarten, dass in der so definierten Geschwindigkeitskonstante die Kontaktwirkung des Mediums rein zum Ausdruck gelangt.

Die Aufstellung dieser Theorie durch van't Hoff hat mich veranlasst, eine Arbeit wieder aufzunehmen, welche ich vor einiger Zeit zu dem Zwecke unternommen hatte[1]), um den Einfluss fremden Zusatzes auf die Zersetzungsgeschwindigkeit gelösten Karbonylsulfids zu prüfen. Da diese Untersuchung es wahrscheinlich gemacht hatte, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit unter anderem auch von der inneren Reibung des Mediums abhängt, schien eine Wiederholung dieser Prüfung auf Grund der Theorie van't Hoffs wünschenswert.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S,$$

wahrscheinlich in folgenden zwei Phasen:

$$COS + H_2O \rightleftarrows C\begin{matrix}SH\\O\\OH\end{matrix} \quad \text{und:} \quad C\begin{matrix}SH\\O\\OH\end{matrix} = CO_2 + H_2S.$$

Nach der letzten Auffassung würde sich das Karbonylsulfid, analog wie Kohlendioxyd, mit Wasser zum Teil in Thiokohlensäure umsetzen (mit im Verhältnis zur Zersetzungsgeschwindigkeit unendlich grosser Geschwindigkeit) und die Reaktion, deren Geschwindigkeit gemessen wird, eigentlich in einer intramolekularen Umwandlung der Thiokohlensäure in Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff bestehen. In beiden Fällen, ob nun die Thiokohlensäure oder das Karbonylsulfid und Wasser die mit messbarer Geschwindigkeit reagierenden Substanzen sind, verläuft die Reaktion monomolekular, und da in einer gegebenen Lösung die Konzentration der Thiokohlensäure jener des Karbonylsulfids proportional sein muss, so lässt sich durch die Messung der Geschwindigkeit nicht entscheiden, welche der beiden Auffassungen der Wirklichkeit entspricht.

Um die van't Hoffsche Theorie auf unseren Fall anwenden zu können, haben wir folgendes zu beachten. Wir wählen als verschiedene Lösungsmittel die wässerigen Lösungen verschiedener Stoffe (Salze und Säuren) und definieren die Geschwindigkeit durch die Gleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = \varkappa \cdot \frac{C}{S},$$

in welcher C die in der gewöhnlichen Weise definierte Konzentration und S diejenigen Mengen des reagierenden Körpers (Karbonylsulfid, bez. Thiokohlensäure) bedeuten, welche in den verschiedenen Lösungen im Gleichgewichte stehen. Die so definierte Geschwindigkeitskonstante $\varkappa$ unterscheidet sich von dem, wie üblich, durch die Gleichung:

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 123 (1897).

$$-\frac{dC}{dt} = k.C$$

definierten Geschwindigkeitskoëffizienten k durch den Faktor S, so dass:

$$\varkappa = k.S.$$

Die Geschwindigkeitskonstante $\varkappa$ hat folgende physikalische Bedeutung: Stehen die Lösungen der reagierenden Körper in verschiedenen Lösungsmitteln in Bezug auf die reagierenden Körper im gegenseitigen Gleichgewicht, so bedeuten die Konstanten $\varkappa$ jene Mengen der reagierenden Körper, welche pro Volumeinheit in den verschiedenen Lösungen in der Zeiteinheit umgesetzt werden. Um die Konstanten $\varkappa$ berechnen zu können, müssen daher die Geschwindigkeitskoëffizienten und die Teilungskoëffizienten (Löslichkeiten) der reagierenden Körper in den verschiedenen Lösungsmitteln bekannt sein.

Während nun die Teilungskoëffizienten des Karbonylsulfids in den verschiedenen Lösungsmitteln durch die Absorptionskoëffizienten bestimmt sind[1]), kennen wir gegenwärtig keine Methode, welche den als Thiokohlensäure gelösten Bruchteil des Karbonylsulfids zu bestimmen gestatten würde. Angenommen, wie dies oben als wahrscheinlich bezeichnet wurde, die Thiokohlensäure wäre die eigentlich reagierende, die sogenannte „aktive" Substanz[2]) nach der Auffassung Arrhenius, so müssen wir von vornherein auf eine strenge Durchführung der van't Hoffschen Theorie verzichten. Ein angenäherter Anschluss an die van't Hoffsche Theorie wird durch die freilich willkürliche Annahme ermöglicht, dass die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

$$COS + H_2O \rightleftarrows C\begin{matrix}SH\\O\\OH\end{matrix}$$

in den in Betracht kommenden Lösungsmitteln annähernd dieselbe ist. Wählt man dann die Lösungsmittel so, dass die Konzentration (der Dampfdruck[3])) des Wassers in denselben gleich ist, so kann man die Teilungskoëffizienten der Thiokohlensäure den Absorptionskoëffizienten des Karbonylsulfids proportional setzen. Ich habe daher folgende Bestimmungen ausgeführt: isosmotische Konzentrationen verschiedener Salz- und Säurelösungen, Geschwindigkeits- und Absorptionskoëffizienten des Karbonylsulfids in denselben, und innere Reibung dieser Lösungen.

[1]) Dies gilt streng genommen nur in dem Falle, wenn der hydratisierte Bruchteil des Karbonylsulfids im Vergleich zur Gesamtmenge desselben verschwindend klein ist.

[2]) Diese Zeitschr. 4, 233 (1889).

[3]) Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.) 596.

Isosmotische Konzentrationen.

Es wurden jene Konzentrationen verschiedener Salz- und Säurelösungen ermittelt, welche mit normaler Salzsäure isosmotisch sind. Am geeignetsten für diesen Zweck ist die Gefrierpunktsmethode in der von Roloff angegebenen Form[1]). Eine Eprouvette von 3·5 cm Durchmesser, welche ungefähr 50 ccm der zu untersuchenden Lösung enthielt, war in einer 6 cm weiten Eprouvette befestigt, deren innere Wand vorher mit einer ca. 5 mm dicken Eisschicht bekleidet worden war. Diese Eprouvette stand in einem weiteren Cylinder, und dieser endlich in der Kältemischung aus Eis und Kochsalz. Durch diese isolierenden Eis- und Luftschichten und geeignete Zusammensetzung der Kältemischung konnte eine zur sicheren Einstellung des Gleichgewichtes genügend langsame Änderung der Gefriertemperatur erreicht werden. Der Gefrierpunkt der normalen Salzsäure wurde nach diesem Verfahren im Mittel zu $-4{\cdot}043^0$ gefunden. Die Konzentration der mit viel fein verteiltem Eis im Gleichgewicht stehenden Lösungen wurde in einer herauspipettierten Quote bestimmt. Die Säurelösungen wurden mit normaler Kalilauge, die Haloidsalze mit $^1/_{10}$-norm. Silbernitratlösung nach Volhard titriert, der Gehalt der Natriumnitratlösung durch Eindampfen bestimmt. Das Volhardsche Verfahren giebt, wenn der Haloidsilberniederschlag vor dem Zurücktitrieren nicht abfiltriert wird, um ungefähr 1·5 % zu niedrige Resultate[2]). Da ich auf diese Fehlerquelle erst nachträglich aufmerksam wurde, sind die hier mitgeteilten isosmotischen Konzentrationen bei den Haloidsalzen um ungefähr 1·5 % fehlerhaft[3]). Da die kryohydratische Temperatur der Kaliumnitratlösung ($-2{\cdot}85^0$) oberhalb des Gefrier-

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 572 (1895).

[2]) Vergl. C. Knüpffer, Diese Zeitschr. **26**, 266 (1898).

[3]) Der Einfluss dieses Fehlers auf die Tension kann getrost vernachlässigt werden. Auf Grund der bekannten Beziehung:

$$\frac{f-f'}{f'} = \frac{n}{N};$$

(f und f' Tension des Lösungsmittels, bezw. der Lösung, n und N Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes, bezw. des Lösungsmittels), berechnet sich nämlich der prozentuelle Tensionsfehler zu:

$$\frac{100\,\Delta f'}{f'} = -\frac{100\,\Delta n}{N+n}.$$

Die Zunahme der Konzentration einer mit normaler Salzsäure isosmotischen Karbamidlösung, welche nach meinen Bestimmungen im Liter (1030·5 g) 2·145 g-Moleküle Karbamid enthält, um 1 % bedingt nach dieser Formel eine Abnahme der Tension um 0·04 %. Die Tensionen der zu meinen Versuchen verwendeten Lösungen sind demnach innerhalb 0·1 % gleich.

punktes der Salzsäure liegt, wurde die isosmotische Konzentration dieser Lösung unter der Annahme berechnet, dass sich die isosmotische Konzentration der Kaliumnitratlösung zu jener der Natriumnitratlösung, verhält, wie die des Kaliumchlorids zu jener des Natriumchlorids.

Die folgende Tabelle enthält die Versuchsdaten. Mit jeder Lösung wurden zwei Bestimmungen gemacht; die auf Grund dieser berechneten isosmotischen Konzentrationen sind in g-Äquivalenten pro Liter Lösung vom Gefrierpunkte — 4·043° ausgedrückt.

Tabelle 1.

Gelöste Substanz	Gefrierpunkt	Volum der titrierten Lösung in ccm	Zum Titrieren wurden verbraucht in ccm	Isosmotische Konzentration
HCl	— 4·040°	20	19·98 norm. Lauge	1·000
„	— 4·046°	„	20·02 „ „	
HBr	— 4·040°	„	19·35 „ „	0·968
„	— 4·070°	„	19·49 „ „	
H_2SO_4	— 4·040°	„	38·16 „ „	1·908
„	— 4·050°	„	38·18 „ „	
$HCOOH$	— 4·043°	10	20·74 „ „	2·073
„	„	„	20·71 „ „	
CH_3COOH	„	„	20·67 „ „	2·069
„	„	„	20·71 „ „	
$CH_2ClCOOH$	„	„	22·43 „ „	2·245
„	„	„	22·46 „ „	
$CHCl_2COOH$	„	„	18·59 „ „	1·860
„	„	„	18·61 „ „	
CCl_3COOH	„	„	11·19 „ „	1·117
„	„	„	11·14 „ „	
KCl	— 4·040°	4	45·95 $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$	1·151
„	— 4·057°	„	46·23 „ „	
KJ	— 4·040°	„	45·64 „ „	1·143
„	— 4·060°	„	45·92 „ „	
$NaCl$	— 4·030°	„	44·71 „ „	1·119
„	— 4·050°	„	44·73 „ „	
$LiCl$	— 4·030°	„	40·77 „ „	1·022
„	— 4·050°	„	40·91 „ „	
$BaCl_2$	— 4·030°	„	60·00 „ „	1·507
„	— 4·050°	„	60·49 „ „	
$SrCl_2$	— 4·030°	„	56·95 „ „	1·430
„	— 4·060°	„	57·47 „ „	
$CaCl_2$	— 4·040°	„	55·01 „ „	1·380
„	— 4·050°	„	55·41 „ „	
$MgCl_2$	— 4·030°	„	52·87 „ „	1·325
„	— 4·050°	„	53·10 „ „	
$NaNO_3$	— 4·038°	20	2·2375 g $NaNO_3$	1·317
„	— 4·043°	„	2·2414 „ „	
KNO_3	—	—	—	1·355

Geschwindigkeitskoëffizienten.

Bezüglich der Bestimmung der Geschwindigkeitskoëffizienten verweise ich auf meine oben zitierte Arbeit, möchte jedoch bei dieser Ge-

legenheit einen Umstand hervorheben, dessen Nichtbeachtung die Resultate fehlerhaft macht, und der mir bei meinen ersten Versuchen entgangen war. Eine Neubestimmung einer Anzahl von Geschwindigkeitskoëffizienten ergab nämlich um ungefähr 2 % grössere Werte, als ich früher erhalten hatte. Der Grund dieser Abweichung wurde in der vollständigeren Reinigung des Karbonylsulfids von Schwefelkohlenstoff gefunden, infolge der Anwendung einer mit Holzkohle gefüllten Röhre von grösseren Dimensionen, als ich sie zu meinen früheren Versuchen benutzt hatte. Zu den endgültigen Versuchen wurde demnach das Karbonylsulfid nach der Vorschrift von Klason[1]) mit Triäthylphosphin gereinigt, und wurden damit dieselben Resultate erhalten, wie mit dem mit genügender Menge von Holzkohle gereinigten Karbonylsulfid. Ein absichtlicher Zusatz von Schwefelkohlenstoff ergab für die Zersetzungsgeschwindigkeit thatsächlich viel kleinere Werte; es mag dies zum Teil daher rühren, dass bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff die Bestimmung der Gesamtmenge des Karbonylsulfids zu gross, und demnach die Zersetzungsgeschwindigkeit zu klein ausfällt. Meine früheren Bestimmungen sind aus diesem Grunde relativ wohl richtig, absolut genommen aber um etwa 2 % zu klein.

In den folgenden Tabellen bedeutet n die Anzahl der in 1 Liter Lösung ursprünglich vorhandenen Grammmoleküle Karbonylsulfid, A die beim ersten Titrieren ($t = o$) gefundene, x die in der Zeit t umgewandelte Menge Karbonylsulfid (in ccm $^1/_{50}$-norm. Jodlösung ausgedrückt) und $10^6\ Mk$[2]) das 10^6fache des in gewöhnlichen Logarithmen ausgedrückten Geschwindigkeitskoëffizienten. Jeder Wert bezieht sich auf die Temperatur 24·94°.

A	t	x	$10^6\ Mk$	A	t	x	$10^6\ Mk$

Tabelle 2.

Wasser.

$n = 0{\cdot}01703$.					$n = 0{\cdot}00941$.		
	0	0			0	0	
	117	10·15	531·2		117	5·69	540·0
76·13	271	21·55	533·3	42·02	271	11·94	535·7
	386	28·81	535·0		386	15·86	533·2
	510	35·43	533·3		509	19·50	532·2
	626	40·87	534·0		626	22·45	530·1
		Mittel	533·4			Mittel	534·2

$10^6\ Mk = 534$.

[1]) Journal f. prakt. Chemie (N. F.) **36**, 67.

[2]) In meiner zitierten Arbeit steht irrtümlicherweise statt $10^6\ Mk$ überall $10^6 \frac{1}{M} k$ ($M = 0{\cdot}434294$).

A	t	x	$10^6\,Mk$	A	t	x	$10^6\,Mk$

Tabelle 3.

$n = 0{\cdot}01706$. Normale HCl. $n = 0{\cdot}01058$.

	0	0			0	0	
	144	9·26	387·5		144	5·84	394·1
76·79	303	18·39	392·4	47·59	302	11·36	392·2
	422	24·26	390·7		420	15·02	392·1
	544	29·85	392·9		543	18·45	392·3
	661	34·39	390·2		661	21·05	383·7
		Mittel	390·7			Mittel	390·9

$10^6\,Mk = 391$.

Tabelle 4.

$n = 0{\cdot}01772$. 0·968-mal norm. HBr. $n = 0{\cdot}01502$.

	0	0			0	0	
	143	9·40	369·4		143	8·00	372·4
82·06	301	18·56	370·0	69·56	301	15·75	371·0
	424	24·94	371·1		424	21·04	369·4
	537	30·18	370·8		537	25·54	370·4
	656	35·30	372·3		657	29·79	369·9
		Mittel	370·7			Mittel	370·6

$10^6\,Mk = 371$.

Tabelle 5.

$n = 0{\cdot}01532$. 1·908-mal norm. H_2SO_4. $n = 0{\cdot}01027$.

	0	0			0	0	
	141	8·83	414·3		141	5·96	416·5
70·17	300	17·56	416·9	47·12	301	11·77	414·7
	421	23·31	416·5		421	15·61	415·1
	533	28·11	417·0		534	18·77	413·2
	652	32·63	416·7		653	21·82	413·6
		Mittel	416·3			Mittel	414·6

$10^6\,Mk = 415$.

Tabelle 6.

$n = 0{\cdot}01876$. 2·073-mal norm. $HCOOH$. $n = 0{\cdot}02208$.

	0	0			0	0	
	122	10·92	496·4		122	12·89	500·7
83·90	277	22·87	499·0	98·24	276	26·95	504·6
	375	29·46	500·9		375	34·62	503·2
	500	36·90	503·3		500	43·29	504·6
	602	41·92	499·5		601	49·09	500·5
		Mittel	499·8			Mittel	502·7

$10^6\,Mk = 501$.

A	t	x	$10^6\,Mk$	A	t	x	$10^6\,Mk$

Tabelle 7.

$n = 0{\cdot}01808$. 2·069-mal norm. $CH_3.COOH$. $n = 0{\cdot}01820$.

	0	0			0	0	
	177	14·32	479·0		176	14·28	478·9
80·95	355	26·18	478·0	81·17	356	26·31	478·6
	462	32·33	479·7		462	32·37	478·8
	572	37·82	478·5		572	37·95	478·9
	679	42·79	481·0		680	42·84	479·6
		Mittel	479·2			Mittel	479·0

$10^6\,Mk = 479$.

Tabelle 8.

$n = 0{\cdot}02179$. 1·860-mal norm. $CHCl_2.COOH$. $n = 0{\cdot}02138$.

	0	0			0	0	
	118	9·99	416·6		118	9·74	412·5
93·72	271	21·33	414·6	91·88	271	20·79	411·8
	372	28·00	414·9		371	27·35	413·7
	492	35·08	414·3		492	34·30	412·5
	611	41·35	414·0		610	40·26	410·5
		Mittel	414·9			Mittel	412·2

$10^6\,Mk = 414$.

Tabelle 9.

$n = 0{\cdot}01820$. 1·117-mal norm. $CCl_3.COOH$. $n = 0{\cdot}01131$.

	0	0			0	0	
	193	13·77	402·2		191	8·61	408·0
84·13	322	21·74	403·2	52·42	322	13·58	404·4
	411	26·76	404·5		411	16·67	404·4
	531	32·62	401·2		530	20·25	400·1
	645	37·87	402·7		644	23·44	399·7
		Mittel	402·8			Mittel	403·3

$10^6\,Mk = 403$.

Tabelle 10.

$n = 0{\cdot}01186$. 1·151-mal norm. KCl-Lösung. $n = 0{\cdot}00671$.

	0	0			0	0	
	188	12·31	632·4		190	7·05	629·4
51·40	271	16·73	631·0	29·29	272	9·70	642·3
	364	21·17	633·3		365	12·12	635·5
	444	24·45	631·5		448	14·01	630·8
	540	27·96	631·5		542	15·85	624·2
		Mittel	631·9			Mittel	632·4

$10^6\,Mk = 632$.

A	t	x	$10^6\,Mk$	A	t	x	$10^6\,Mk$

Tabelle 11.

$n = 0{\cdot}01356$. 1·143-mal norm. KJ-Lösung. $n = 0{\cdot}01301$.

	0	0			0	0	
	143	10·19	567·7		107	7·48	571·3
59·77	308	19·84	568·8	56·97	287	17·95	572·7
	429	25·70	569·0		394	23·08	572·5
	547	30.71	572·6		507	27·80	573·4
	663	34·72	569·6		587	30·62	570·5
		Mittel	569·5			Mittel	572·1

$10^6\,Mk = 571$.

Tabelle 12.

$n = 0{\cdot}01040$. 1·119-mal norm. $NaCl$-Lösung. $n = 0{\cdot}01081$.

	0	0			0	0	
	141	7·39	535·4		143	7·72	532·8
46·31	311	14·66	531·5	47·98	310	15·26	536·3
	416	18·54	533·9		416	19·28	536·5
	542	22·52	533·7		543	23·34	533·0
	656	25·59	532·4		657	26·50	531·2
		Mittel	533·4			Mittel	534·0

$10^6\,Mk = 534$.

Tabelle 13.

$n = 0{\cdot}01359$. 1·041-mal norm. $LiCl$-Lösung[1]). $n = 0{\cdot}00831$.

	0	0			0	0	
	150	8·57	437·2		150	5·25	438·2
61·13	301	15·96	436·5	37·37	301	9·73	435·1
	429	21·41	436·5		429	13·09	436·5
	544	25·76	436·8		544	15·61	431·7
	660	29·73	438·4		662	18·16	436·5
		Mittel	437·1			Mittel	435·6

$10^6\,Mk = 436$.

Tabelle 14.

$n = 0{\cdot}01185$. 1·507-mal norm. $BaCl_2$-Lösung. $n = 0{\cdot}01229$.

	0	0			0	0	
	136	7·70	498·9		136	8·02	503·5
53·24	306	15·89	503·1	54·98	307	16·44	502·6
	407	19·97	501·7		407	20·75	505·6
	519	24·03	502·3		521	25·00	505·5
	630	27·63	504·5		630	28·62	506·7
		Mittel	502·1			Mittel	504·8

$10^6\,Mk = 503$.

[1]) Die Bereitung der $LiCl$, $SrCl_2$, $CaCl_2$ und $MgCl_2$-Lösung geschah nicht durch direktes Abwägen der Salze, sondern durch Bestimmung des Chlorgehaltes ihrer Lösungen nach dem ursprünglichen Volhardschen Verfahren. Eine Kontrollbestimmung des Chlorgehaltes der so bereiteten Lösungen nach dem verbesserten Volhardschen Verfahren ergab die in den Tabellen angegebenen Konzentrationswerte.

A	t	x	$10^6\,Mk$	A	t	x	$10^6\,Mk$

Tabelle 15.

$n = 0{\cdot}01316$. 1·459-mal norm. $SrCl_2$-Lösung. $n = 0{\cdot}01081$.

	0	0			0	0	
	149	8·96	471·6		148	7·33	476·4
59·97	311	17·27	474·3	48·92	308	14·04	477·0
	426	22·38	476·2		423	18·23	478·7
	540	26·84	477·2		539	21·78	474·7
	665	31·07	476·7		663	25·16	473·1
		Mittel	475·2			Mittel	476·0

$10^6\,Mk = 476$.

Tabelle 16.

$n = 0{\cdot}01230$. 1·401-mal norm. $CaCl_2$-Lösung. $n = 0{\cdot}00794$.

	0	0			0	0	
	129	6·93	451·8		129	4·53	456·9
55·19	281	13·96	450·7	35·70	281	9·05	451·9
	398	18·70	451·5		398	12·09	451·2
	526	23·19	450·0		526	14·99	449·6
	635	26·70	452·2		636	17·21	449·3
		Mittel	451·2			Mittel	451·8

$10^6\,Mk = 452$.

Mit der Magnesiumchloridlösung wurden mehrere Versuche zu dem Zwecke angestellt, um den Einfluss der Hydrolyse auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Das Kahlbaumsche reine Salz gab eine trübe Lösung; die filtrierte klare Lösung reagierte schwach alkalisch. Die Reaktionsgeschwindigkeit in dieser Lösung war folgende:

Tabelle 17.

$n = 0{\cdot}01156$. 1·358-mal norm. $MgCl_2$-Lösung. $n = 0{\cdot}01256$.

A	t	x	$10^6\,Mk$	A	t	x	$10^6\,Mk$
	0	0			0	0	
	146	6·93	455·1		146	7·48	452·9
49·00	346	14·81	452·4	53·13	344	15·96	451·0
	436	17·85	451·2		435	19·37	452·7
	550	21·34	452·0		549	23·16	452·9
	665	24·52	453·6		664	26·53	452·5
		Mittel	452·9			Mittel	452·4

$10^6\,Mk = 453$.

Die folgenden drei Tabellen beziehen sich auf eine Magnesiumchloridlösung, welcher zur Verhinderung der Hydrolyse pro 0·5 Liter 3, bez. 6 und 9 Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt wurde.

Tabelle 18.

Mit 3 Tropfen *HCl* angesäuerte $MgCl_2$-Lösung.

$n = 0.00610$.

A	t	x	$10^6\,Mk$
27·83	0	0	
	120	3·08	424·4
	306	7·24	427·6
	400	9·03	425·9
	511	10·95	424·9
	628	12·62	417·8
		Mittel	424·1

$10^6\,Mk = 424$.

Tabelle 19.

Mit 6 Tropfen *HCl* angesäuerte $MgCl_2$-Lösung.

$n = 0.01069$.

A	t	a	$10^6\,Mk$
48·69	0	0	
	120	5·32	418·7
	307	12·52	420·5
	400	15·74	423·9
	512	19·10	422·4
	628	22·24	422·0
		Mittel	421·5

$10^6\,Mk = 422$.

Tabelle 20.

Mit 9 Tropfen *HCl* angesäuerte $MgCl_2$-Lösung. $n = 0.01145$.

A	t	x	$10^6\,Mk$
51·78	0	0	
	133	6·22	417·9
	295	12·86	420·3
	405	16·93	424·6
	523	20·57	420·4
	652	24·39	424·2
		Mittel	421·5

$10^6\,Mk = 422$.

Die letzten zwei Werte sind vollkommen identisch, woraus folgt, dass in diesen Lösungen keine wahrnehmbare Hydrolyse mehr stattfindet.

In den übrigen untersuchten Salzlösungen war nur beim Calciumchlorid geringfügige Hydrolyse zu befürchten. Dass diese jedoch ohne nennenswerten Einfluss ist, beweist die 16. Tabelle, deren erster Versuch (Mittel 451·2) mit neutraler, und deren zweiter (Mittel 451·8) mit einer Calciumchloridlösung angestellt wurde, welcher pro 0·5 Liter 3 Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt worden waren.

Mit der Lösung der Monochloressigsäure ist es mir nicht gelungen, verlässliche Resultate zu erhalten. Die Mittel von vier voneinander unabhängigen Versuchsreihen waren 499·5, 475·5, 478·8 und 496·3; als Mittel dieser Werte ergiebt sich für 2·245-mal normale Monochloressigsäure $10^6\,Mk = 488$. Dieser Wert ist jedoch mit Rücksicht auf die grossen Abweichungen der einzelnen Bestimmungen nur als angenähert zu betrachten.

A	t	x	$10^6\,Mk$	A	t	x	$10^6\,Mk$

Tabelle 21.

$n = 0{\cdot}01175$. 1·317-mal norm. $NaNO_3$-Lösung. $n = 0{\cdot}01267$.

	0	0			0	0	
	131	8·03	539·9		130	8·66	545·9
53·63	290	16·21	539·9	57·65	288	17·45	544·6
	400	21·09	543·2		399	22·63	543·3
	516	25·50	543·6		515	27·33	542·4
	636	29·30	540·1		637	31·52	539·9
		Mittel	541·3			Mittel	543·2

$10^6\,Mk = 542$.

Tabelle 22.

$n = 0{\cdot}01257$. 1·355-mal norm. KNO_3-Lösung. $n = 0{\cdot}01371$.

	0	0			0	0	
	139	10·71	663·7		138	11·67	669·2
55·97	283	19·71	663·2	60·92	283	21·53	669·1
	386	25·05	667·7		388	27·39	668·4
	511	30·49	668·8		509	33·14	670·0
	625	34·56	667·7		625	37·59	667·0
		Mittel	666·8			Mittel	668·7

$10^6\,Mk = 668$.

Absorptionskoeffizienten.

Die Lösungen wurden durch Hindurchleiten von Karbonylsulfid mit diesem Gas gesättigt und der Karbonylsulfidgehalt in ganz ähnlicher Weise wie bei den Geschwindigkeitsmessungen mit alkalischer Zinksulfatlösung bestimmt. Lässt man das Gas die Lösung rasch durchströmen, so werden die Zersetzungsprodukte, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, so vollständig fortgeführt, dass die Lösung sofort nach der Sättigung mit angesäuertem Silbernitrat keine Schwefelwasserstoffreaktion giebt. Da es schwierig ist, aus kondensiertem Karbonylsulfid längere Zeit hindurch einen konstanten gleichmässigen Gasstrom zu erhalten, wurde das nötige Karbonylsulfid von Fall zu Fall direkt aus Rhodankaliumlösung mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt und durch Waschen mit 33%iger Kalilauge, dann mit konz. Schwefelsäure und zuletzt wieder mit Kalilauge gereinigt. Ein Absorptionsmittel für Schwefelkohlenstoff (Holzkohle oder Triäthylphosphin) wurde bei diesen Versuchen nicht verwendet, da der Schwefelkohlenstoffgehalt des Karbonylsulfids nach Klasons Bestimmungen 0·4 Vol.-% kaum übersteigen dürfte, und der hierdurch bewirkte Fehler sämtliche Messungen in gleicher Weise beeinflusst, die erhaltenen Werte demnach relativ richtig bleiben. Die zu sättigende Lösung befand sich in einer im Thermostat

Tabelle 23.

Bezeichnung der Lösung	Spezifisches Gewicht bez. auf Wasser von 4°	Zum Titrieren verwendete g Lösung	Darin gelöstes COS in mg-Mol.	Druck des Gases in mm	Absorptionskoëffizient	Absorptionskoëffizient Mittel	Sättigungszeit in Minuten
H_2O	0·9971	31·44	0·6440	727·0	0·02135	0·0216	40
„	„	37·10	0·7770	726·0	0·02187		80
HCl	1·0146	35·04	0·6906	732·4	0·02075	0·0209	35
„	„	31·93	0·6322	729·8	0·02099		60
HBr	1·0505	33·47	0·6752	740·9	0·02174	0·0218	30
„	„	38·87	0·7880	738·8	0·02191		55
H_2SO_4	1·0557	50·15	0·8280	740·9	0·01788	0·0180	30
„	„	25·84	0·4307	738·3	0·01811		60
$HCOOH$	1·0200	29·63	0·6110	732·7	0·02182	0·0219	55
„	„	39·35	0·8170	730·8	0·02202		100
CH_3COOH	1·0136	35·61	0·8285	740·3	0·02421	0·0243	40
„	„	34·23	0·7996	737·9	0·02439		60
$CH_2ClCOOH$	1·0702	37·36	0·7810	734·5	0·02314	0·0231	50
„	„	35·32	0·7306	732·0	0·02298		90
$CHCl_2COOH$	1·0958	23·63	0·5295	735·0	0·02538	0·0255	60
„	„	45·21	1·0187	733·3	0·02558		100
CCl_3COOH	1·0844	46·17	0·9690	736·5	0·02348	0·0236	60
„	„	33·19	0·7024	734·0	0·02375		90
KCl	1·0495	29·72	0·4194	721·1	0·01561	0·0156	35
„	„	45·23	0·6387	719·0	0·01566		60
KJ	1·1327	41·42	0·6199	740·5	0·01740	0·0174	40
„	„	39·89	0·5979	738·0	0·01748		55
$NaCl$	1·0417	27·62	0·3769	726·4	0·01487	0·0148	35
„	„	49·98	0·6769	725·0	0·01479		60
$LiCl$	1·0220	36·30	0·5745	749·2	0·01641	0·0164	45
„	„	35·90	0·5677	746·8	0·01645		60
$BaCl_2$	1·1317	43·76	0·5108	740·0	0·01357	0·0136	30
„	„	41·29	0·4810	737·7	0·01358		60
$SrCl_2$	1·0934	46·13	0·5649	725·7	0·01402	0·0141	35
„	„	30·89	0·3806	723·4	0·01415		60
$CaCl_2$	1·0588	47·25	0·6183	722·7	0·01457	0·0146	35
„	„	29·12	0·3822	720·1	0·01467		55
$MgCl_2$[1]	1·0487	32·40	0·4552	734·9	0·01524	0·0153	50
„	„	39·96	0·5641	732·8	0·01535		90
$NaNO_3$	1·0688	37·29	0·5262	732·6	0·01565	0·0156	35
„	„	40·28	0·5633	730·4	0·01555		60
KNO_3	1·0787	37·32	0·5579	742·1	0·01651	0·0165	40
„	„	39·12	0·5841	740·1	0·01654		60

untergebrachten Waschflasche mit unten angeschmolzenem kapillaren Heber, behufs Entnahme von gesättigter Lösung zur Karbonylsulfidbestimmung. Zu diesem Zwecke ist die Kapillarröhre an der Seite der Waschflasche aufwärts und dann heberförmig abwärts gebogen und mit Hahn versehen. Der erste Teil der beim Öffnen des Hahnes ausfliessenden Lösung wird zum Ausspülen der Kapillare verwendet und dann die Lösung in dem bei der Karbonylsulfidbestimmung verwendeten Doppelkolben unter alkalischer Zinksulfatlösung aufgefangen. Aus der

[1]) 0·5 Liter der Lösung mit acht Tropfen konzentrierter Salzsäure angesäuert.

Tabelle 24.

Gelöste Substanz	Spezif. Gewicht bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur	Ausflusszeit in Sekunden		Innere Reibung	Mittel
		der Lösung	des Wassers		
HCl	1·0175	429·0	410·8	1·0626	1·062
"	"	379·3	363·3	1·0623	
HBr	1·0536	400·9	410·8	1·0282	1·028
"	"	354·5	363·3	1·0281	
H_2SO_4	1·0588	462·4	410·8	1·1918	1·191
"	"	408·2	363·3	1·1897	
HCOOH	1·0230	425·8	410·0	1·0624	1·062
"	"	385·9	371·7	1·0619	
CH_3COOH	1·0165	504·7	410·8	1·2489	1·249
"	"	446·7	363·3	1·2499	
$CH_2ClCOOH$	1·0733	531·4	410·2	1·3905	1·390
"	"	482·5	372·7	1·3890	
$CHCl_2COOH$	1·0989	572·1	410·0	1·5335	1·533
"	"	518·5	371·7	1·5328	
CCl_3COOH	1·0875	551·4	410·0	1·4627	1·462
"	"	499·7	371·7	1·4613	
KCl	1·0525	389·1	410·8	0·9969	0·997
"	"	344·8	363·8	0·9975	
KJ	1·1360	334·5	408·1	0·9311	0·929
"	"	305·7	374·4	0·9276	
NaCl	1·0447	434·3	410·8	1·1045	1·105
"	"	384·3	363·3	1·1051	
LiCl	1·0249	461·3	408·1	1·1585	1·157
"	"	422·2	374·4	1·1557	
$BaCl_2$	1·1350	434·1	410·9	1·1991	1·200
"	"	385·5	364·4	1·2007	
$SrCl_2$	1·0966	455·8	408·1	1·2248	1·225
"	"	418·1	374·4	1·2246	
$CaCl_2$	1·0619	472·5	408·1	1·2292	1·226
"	"	431·2	374·4	1·2230	
$MgCl_2$	1·0518	507·6	408·1	1·3082	1·307
"	"	465·0	374·4	1·3063	
$NaNO_3$	1·0720	419·0	410·9	1·0931	1·093
"	"	371·3	364·4	1·0923	
KNO_3	1·0818	369·5	408·1	0·9795	0·978
"	"	338·0	374·4	0·9766	

Gewichtszunahme des Kolbens und dem spezifischen Gewicht der Lösung ergiebt sich das Volum derselben. Den Druck des Gases berechnet man aus dem Barometerstand, der Tension der Lösung (22·5 mm [1]) und der Höhe der Flüssigkeitssäule in der Waschflasche, deren halber Quecksilberwert als Korrektion zum beobachteten Barometerstand addiert wird. Das Karbonylsulfid wurde zu den meisten Versuchen aus

[1]) Es ist dies die Tension einer 2·079 g-Moleküle pro Liter enthaltenden Karbamidlösung, welche mit den hier verwendeten Lösungen isosmotisch ist. Die Tension des Wassers bei derselben Temperatur (24·94°) beträgt 23·4 mm.

50 ccm, zu jenen, bei welchen die Sättigungszeit mehr als eine Stunde betrug, aus 100 ccm gesättigter Rhodankaliumlösung entwickelt.

Die Versuchstemperatur war dieselbe wie bei den Geschwindigkeitsversuchen (24·94°). Die als Absorptionskoëffizienten bezeichneten Werte bedeuten g-Moleküle gelöstes Karbonylsulfid pro Liter Lösung (bezogen auf 76 cm Gasdruck).

Die Resultate sind in der Tabelle 23 (Seite 242) enthalten.

Innere Reibung.

Zur Bestimmung der inneren Reibung benutzte ich den von Ostwald vorgeschlagenen Apparat[1]). Jede Lösung wurde in zwei Apparaten untersucht. Die Ausflusszeit wurde auf einer Chronometeruhr abgelesen. Die Apparate standen in einem aus Kupferblech verfertigten, 35 Liter fassenden Wasserbade, dessen gegenüberliegende zwei Wände zwecks bequemerer Beobachtung aus Spiegelglas bestanden. Die Temperatur wurde mittels eines Ostwaldschen Thermostaten bis auf einige $^1/_{100}{}^0$ konstant erhalten. Jede Zahl ist das Mittel dreier bis auf einige Zehntelsekunden übereinstimmender Ablesungen (siehe Tab. 24 S. 243).

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.

Wir wollen nun, um aus den gewonnenen Resultaten Schlussfolgerungen ziehen zu können, dieselben tabellarisch zusammenstellen, und ordnen deshalb die untersuchten Lösungen in der Reihenfolge ihrer Reibungskoëffizienten. Die organischen Säuren sind der Übersicht halber von den anorganischen Substanzen getrennt zusammengefasst. Zum Zweck des Vergleiches ist in die Tabelle 25 (S. 245) auch das Wasser als Lösungsmittel aufgenommen.

Wir finden in dieser Zusammenstellung bei den isosmotischen Salzlösungen ähnliche Gesetzmässigkeiten wieder, wie ich sie seinerzeit für normale Salzlösungen gefunden habe. Sehen wir von den für *HCl* und *HBr*, sowie für *KJ* gefundenen Werten ab, so zeigt sich innerhalb der Gruppen von KNO_3 bis zur H_2SO_4, sowie von $BaCl_2$ bis zum $MgCl_2$ eine Abnahme der Geschwindigkeitskoëffizienten bei gleichzeitiger Zunahme der inneren Reibung. Dieses Verhalten ist noch deutlicher in der Reihe der Zersetzungsgeschwindigkeiten gesättigter Karbonylsulfidlösungen ausgeprägt; in diese Reihe fügt sich auch die *HCl* und *HBr*, und obwohl kleinere Schwankungen auch in dieser Reihe nicht fehlen, so ist doch deutlich erkennbar, dass einer grösseren inneren Reibung eine kleinere Zersetzungsgeschwindigkeit entspricht. Am nächsten liegt

[1]) Hand- und Hilfsbuch, Seite 195.

Tabelle 25.

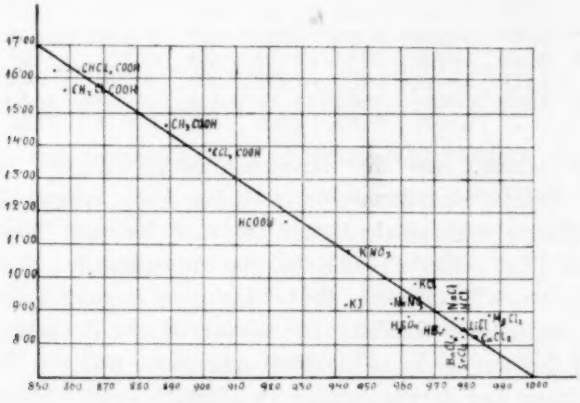
Gelöste Substanz	Konzentration der Lösung (g-Äquiv. pro Liter)	Spezifisches Gewicht	In einem Liter Lösung enthaltene g Wasser p	Innere Reibung η	Geschwindigkeitskoëffizient $10^6\,Mk$	Absorptionskoëffizient a	Reaktionsgeschwindigkeit in der gesättigten Lösung $10^6\,Mka$	Produkt der Reaktionsgeschwindigkeit und inneren Reibung $10^6\,Mka\eta$
KJ	1·143	1·1327	943·0	0·929	571	0·0174	9·94	9·23
KNO_3	1·355	1·0787	941·6	0·978	668	0·0165	11·02	10·78
KCl	1·151	1·0495	963·6	0·997	632	0·0156	9·86	9·83
HBr	0·968	1·0505	972·1	1·028	371	0·0218	8·09	8·31
HCl	1·000	1·0146	978·1	1·062	391	0·0209	8·17	8·68
$NaNO_3$	1·317	1·0688	956·7	1·093	542	0·0156	8·45	9·23
$NaCl$	1·119	1·0417	976·2	1·105	534	0·0148	7·90	8·73
$LiCl$	1·041	1·0220	977·8	1·157	436	0·0164	7·15	8·28
H_2SO_4	1·908	1·0557	962·1	1·191	415	0·0180	7·47	8·90
$BaCl_2$	1·507	1·1317	974·7	1·200	503	0·0136	6·84	8·21
$SrCl_2$	1·459	1·0934	977·8	1·225	476	0·0141	6·71	8·21
$CaCl_2$	1·401	1·0588	981·1	1·226	452	0·0146	6·60	8·09
$MgCl_2$	1·358	1·0487	984·0	1·307	422	0·0153	6·46	8·44
$HCOOH$	2·073	1·0200	924·6	1·062	501	0·0219	10·97	11·64
CH_3COOH	2·069	1·0136	889·4	1·249	479	0·0243	11·64	14·53
$CH_2ClCOOH$	2·245	1·0702	858·1	1·390	488	0·0231	11·27	15·66
CCl_3COOH	1·117	1·0844	901·9	1·462	403	0·0236	9·51	13·90
$CHCl_2COOH$	1·860	1·0958	856·0	1·533	414	0·0255	10·56	16·19
Wasser	—	0·9971	997·1	1·000	534	0·0216	11·53	11·53

wohl die Annahme, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit der inneren Reibung verkehrt proportional ist; in diesem Falle müsste das Produkt aus Zersetzungsgeschwindigkeit und innerer Reibung konstant sein. Thatsächlich liegt dieses Produkt bei den anorganischen Verbindungen in der Nähe eines Mittelwertes 8·84. Ein ganz abweichendes Verhalten zeigen die organischen Säuren. Bei diesen ist der Zusammenhang mit der inneren Reibung nicht so deutlich erkennbar, und das Produkt aus innerer Reibung und Zersetzungsgeschwindigkeit besitzt einen bedeutend höheren Wert, im Mittel 14·37. Halten wir unsere Grundannahme, nach welcher die Reaktionsgeschwindigkeit der inneren Reibung der Lösung verkehrt proportional ist, und welcher die Versuchsergebnisse bei den anorganischen Verbindungen auch angenähert entsprechen, trotzdem aufrecht, so ergiebt sich hieraus die Folgerung, dass die gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten ausser der inneren Reibung noch von einem Faktor abhängen, welcher die Änderung des Produktes aus Reaktionsgeschwindigkeit und innerer Reibung verursacht. Ein solcher Faktor, mit welchem die Abweichungen bei den organischen Säuren augenscheinlich im Zusammenhang stehen, ist der absolute Wassergehalt der benutzten isosmotischen Lösungen. Das Produkt aus Reaktionsgeschwindigkeit und innerer Reibung ist um so grösser, je kleiner der absolute Wassergehalt der Lösung ist. Diese Regelmässigkeit ist be-

sonders deutlich bei den organischen Säuren ausgesprochen, kann aber auch bei den Lösungen anorganischer Verbindungen verfolgt werden. Nimmt man den Wassergehalt der Lösungen als Abscisse, das Produkt aus Reaktionsgeschwindigkeit und innerer Reibung als Ordinate, so erhält man eine Linie, welche in erster Annäherung als Gerade betrachtet werden kann (s. Fig.). Das Produkt aus Reaktionsgeschwindigkeit und innerer Reibung ist demnach eine lineare Funktion des absoluten Wassergehalts der Lösung[1]) und kann durch folgende Annäherungsformel ausgedrückt werden:

$$10^6 \, Mka\eta = 73{\cdot}6 - 0{\cdot}0667p,$$

in welcher Mk den in gewöhnlichen Logarithmen ausgedrückten Geschwindigkeitskoëffizienten, a den Absorptionskoëffizienten, η die innere Reibung der Lösung und p den absoluten Wassergehalt eines Liters Lösung bedeuten.



Die einfachste Erklärung für diese auffälligen Verhältnisse glaube ich in dem Umstande suchen zu müssen, den ich schon in der Einleitung hervorgehoben habe. Die eigentliche reagierende Substanz ist in der hier untersuchten Reaktion aller Wahrscheinlichkeit nach nicht das Karbonylsulfid, sondern die Thiokohlensäure, deren Menge, da sie unmittelbar nicht bestimmt werden kann, proportional der Gesamtkonzentration des Karbonylsulfids, d. h. proportional dem Absorptionskoëffizienten derselben angenommen wurde. Das Ergebnis dieser Versuche deutet darauf hin, dass das Gleichgewicht zwischen Karbonyl-

[1]) Die besonders bei den anorganischen Elektrolyten unzweifelhaft vorhandenen Abweichungen von dieser einfachen Funktion sind nur zum Teil auf Versuchsfehler zurückzuführen; dieselben sind jedoch jedenfalls sekundärer Natur und demnach vorderhand zu vernachlässigen.

sulfid und Thiokohlensäure eine Funktion des Wassergehaltes ist. Die Form dieser Funktion ist einfach und drückt aus, dass bei gleichem Karbonylsulfidgehalt der isosmotischen Lösungen die Menge der Thiokohlensäure umso geringer ist, je kleiner der absolute Wassergehalt der Lösung ist, ein wohl auffälliges, doch nicht unwahrscheinliches Resultat [1]). Wird die Richtigkeit dieser Interpretation zugegeben, so lässt sich das Resultat dieser Versuche in folgender einfachen Form aussprechen:

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Thiokohlensäure ist in solchen wässerigen isosmotischen Lösungen, welche in Bezug auf die Thiokohlensäure im Gleichgewicht stehen, der inneren Reibung dieser Lösungen verkehrt proportional.

Da jene Äusserung des Einflusses des Mediums, welche auf Grund der van't Hoffschen Theorie Gegenstand des Studiums in dieser Arbeit war, zur Klasse der Kontaktwirkungen gehört, so ist die hier gefundene Gesetzmässigkeit sehr wahrscheinlich allgemein gültig. Es erscheint demnach vor allem die Anwendung der Theorie van't Hoffs auf andere Reaktionen wünschenswert. Ist die oben bezüglich des Gleichgewichts zwischen Karbonylsulfid und Thiokohlensäure gemachte Annahme richtig, so ist zu erwarten, dass bei Reaktionen, bei welchen die reagierende „aktive" Substanz mit der thatsächlich gemessenen identisch ist, die Reaktionsgeschwindigkeit nur eine Funktion der inneren Reibung des Mediums sein wird. Wir haben in diesem Falle Aussicht, nicht nur die Natur des von Arrhenius angenommenen, für die Aufklärung des Temperatureinflusses und anderer Erscheinungen [2]) wichtigen „aktiven" Anteils näher kennen zu lernen, sondern auch, wie ich dies auf hypothetischer Grundlage für die Thiokohlensäure teilweise schon in dieser Arbeit versuchte, nähere Aufschlüsse über solche Gleichgewichte zu erlangen, bei welchen der eine reagierende Bestandteil das Lösungsmittel ist, eine Aufgabe, deren Lösung bisher noch aussteht.

Die Versuche wurden im I. chemischen Institut der k. ung. Universität ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. C. von Than, möchte ich für sein reges, förderndes Interesse an dieser Arbeit meinen wärmsten Dank aussprechen.

[1]) Dies widerspricht scheinbar jener Forderung der Thermodynamik, wonach die aktive Masse des Lösungsmittels und somit auch die Konzentration der Thiokohlensäure, der Tension des Lösungsmittels proportional sein muss (Nernst). Doch gilt dies nur so lange, als das Medium selbst sich nicht wesentlich ändert, und dieser Forderung entsprechen die zu meinen Versuchen benutzten Lösungen nicht.

[2]) Diese Zeitschr. 28, 317 (1899).

Über Oxydationen mittels freien Sauerstoffs.

Von

W. Ostwald.

Die von Schönbein entdeckten, von Traube und anderen näher untersuchten merkwürdigen Nebenerscheinungen bei den durch gasförmigen Sauerstoff bewirkten Oxydationen haben in neuerer Zeit vielfache Beachtung gefunden. Es ist hierbei in ziemlich weitem Umfange nachgewiesen worden, dass bei diesen Oxydationen Wasserstoffperoxyd oder ähnliche oxydierende Stoffe entstehen, und zwar in solchen Mengen, dass der zur eigentlichen Oxydation verbrauchte und der in den Nebenprodukten enthaltene „aktivierte" Sauerstoff in einfachem Verhältnisse, meist dem der Gleichheit, zu einander stehen.

Die von Bach, Engler und Wild aufgestellte Theorie, dass in solchen Fällen zunächst ein unbeständiges höheres Oxyd des oxydierbaren Stoffes gebildet wird, welches bei seinem Übergange in das niedere, beständigere, die sekundäre Oxydationswirkung ausübt, ist durch mehrfache Versuche so weit gestützt, dass die Annahme wissenschaftlich berechtigt ist, es fände eine derartige Bildung eines höheren Zwischenstoffes in allen Fällen der Sauerstoffaktivierung statt. Schon aus den bisherigen Versuchen lässt sich entnehmen, wie durch geeignete Einrichtung der Versuchsbedingungen diese Zwischenstoffe festgehalten und der Beobachtung und Messung zugänglich gemacht werden können, so dass die Vermutung berechtigt ist, es werde sich gleiches in einer immer grösseren Anzahl von Fällen erreichen lassen.

Die nachstehenden Zeilen haben den Zweck, die Frage von einer bisher anscheinend noch nicht in Betracht gezogenen Seite zu erörtern. Hierbei werden sich neue Stützen für die erwähnte Theorie ergeben.

Zunächst ist es bemerkenswert, dass die sauerstoffreichen Zwischenprodukte der Oxydation, als deren Typus wir Wasserstoffperoxyd oder Ozon ansehen können, meist ein bedeutend höheres Oxydationspotential haben, als der gasförmige Sauerstoff, der zu ihrer Bildung gedient hat. Nach dem zweiten Hauptsatze der Energetik ist die Entstehung eines solchen Stoffes nur möglich, wenn die dazu erforderliche freie Energie durch einen gleichwertigen oder grösseren anderen Potentialfall geliefert

wird; dies findet auch stets in der Gestalt statt, dass ein anderer Teil des freien Sauerstoffs zur Bildung eines beständigen, d. h. auf niedrigem Sauerstoffpotential stehenden Oxydes des vorgelegten oxydierbaren Stoffes verwendet wird. Es wird mit anderen Worten die zur Steigegerung des einen chemischen Potentials erforderliche freie Energie stets durch eine andere Reaktion geliefert, und es entsteht die Frage, unter welchen Umständen ein solcher Vorgang möglich wird.

Dass im allgemeinen ein beliebiger chemischer Vorgang nicht dazu benutzt werden kann, um einem anderen chemischen Gebilde den Übergang auf ein höheres Potential aufzuzwingen, darf als unzweifelhaft angesehen werden. Während beispielsweise die Berührung eines elektrischen Leiters mit einem anderen höherer Spannung ausreichend ist, um auch dem ersten eine höhere Spannung zu erteilen, oder ein kälterer Körper durch Berührung mit einem wärmeren unter allen Umständen erwärmt wird, so erfolgt eine derartige gegenseitige Beeinflussung des chemischen Potentials durch blosse Berührung im allgemeinen durchaus nicht. Man kann z. B. in einer Auflösung von Sauerstoff in Wasser beliebige chemische Vorgänge, die mit der Entbindung freier Energie verknüpft sind, z. B. Diffusion, Neutralisationen u. dergl. stattfinden lassen, ohne dass sich der Sauerstoff mit dem Wasser zu Wasserstoffperoxyd verbindet oder sonst eine nicht freiwillig verlaufende chemische Reaktion eintritt. Es ist daher noch ein besonderer Umstand notwendig, welcher die Übertragung der chemischen Energie ermöglicht, und diesen Umstand aufzufinden, ist unsere Aufgabe.

Fragt man sich, aus welchem Grunde die gegenseitige Beeinflussung elektrischer oder warmer Körper ohne weiteres stattfindet, so ist die Antwort darauf, dass die Intensitätsgrösse der elektrischen und der Wärmeenergie keine spezifischen Verschiedenheiten aufweist. Es giebt nur eine einzige Art Temperatur oder elektrische Spannung, deren Wert durch eine Zahl (im Falle der elektrischen Spannung unter Zuziehung des Vorzeichens) eindeutig bestimmt wird. Die betreffenden Energien sind also in allen Körpern von gleicher Natur und können sich daher unbeschränkt addieren.

Ganz anders verhält sich die chemische Energie. Von dieser giebt es so viele Arten, als es verschiedene Stoffe giebt, und diese sind alle zunächst unabhängig voneinander und gestatten keine Addition zu einem homogenen Gesamtwert. Durch die gegenseitige chemische Umwandlung der Stoffe werden Beziehungen zwischen den verschiedenen Arten der chemischen Energie hergestellt, die vollkommen den stöchiometrischen Beziehungen zwischen den Stoffen entsprechen, die sich hier-

bei bilden, und die Verschiedenheiten der chemischen Energie reduzieren sich demgemäss auf Grund des Gesetzes von der Erhaltung der Elemente auf rund 70 spezifische Arten, entsprechend der Anzahl der chemischen Elemente.

Eine unmittelbare gegenseitige Umwandlung chemischer Energien ist also nur insofern möglich, als chemische Energien mit einander in Beziehung gesetzt werden können, d. h. innerhalb solcher Vorgänge, die durch eine stöchiometrische Gleichung dargestellt werden. Derartige Reaktionen kann man als gekoppelte von solchen unterscheiden, welche unabhängig voneinander verlaufen; ihr Kennzeichen besteht darin, dass sie durch eine einzige chemische Gleichung mit bestimmten ganzzahligen Koëffizienten dargestellt werden. Solche chemische Vorgänge dagegen, welche nicht gekoppelt sind, können keine chemische Energie auf einander übertragen und kennzeichnen sich dadurch, dass sie durch mehrere, voneinander unabhängige Gleichungen dargestellt werden können. Man kann natürlich solche Gleichungen addieren und dadurch scheinbar eine einzige schaffen; neben der Zerlegbarkeit solcher scheinbar einheitlichen Gleichungen in mehrere voneinander unabhängige dient aber als Mittel zu ihrer Erkennung der Umstand, dass eine solche Gleichung den Vorgang nicht quantitativ ausdrückt, da jede der beiden unabhängigen Gleichungen vor ihrer Addition mit einem beliebigen Faktor multipliziert werden kann. Eine wirkliche einheitliche Gleichung, die eine gekoppelte Reaktion darstellt, enthält dagegen keinen willkürlichen Faktor.

Als Beispiel diene die Bildung des Ozons bei der Oxydation des Phosphors. Da Ozon ein bedeutend höheres Oxydationspotential hat als Sauerstoffgas, so muss die zu seiner Bildung erforderliche freie Energie durch Oxydation des Phosphors beschafft werden. Dies ist aber nur durch eine gekoppelte Reaktion möglich. Man darf also nicht kurzweg sagen: die bei der Oxydation des Phosphors frei werdende chemische Energie liefert die zur Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon erforderliche Energie, sondern man muss sagen: bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf Phosphor entsteht eine Verbindung, die in Ozon und in ein niederes Oxyd des Phosphors zerfällt[1]).

In Formeln lässt sich dies folgendergestalt aussprechen: eine Benutzung der chemischen Energie einer Gleichung von der Gestalt:

$$m P + n O_2 = P_m O_{2n}$$

[1]) Es ist sehr wahrscheinlich, dass hierbei auch das Wasser eine wesentliche Rolle spielt, doch ist hierauf im Text nicht Rücksicht genommen worden, da dies auf die angestellten Betrachtungen keinen Einfluss haben würde.

zur Erzielung des nicht freiwillig verlaufenden Vorganges:

$$3\,O_2 = 2\,O_3$$

ist nicht möglich, weil zwischen den chemischen Energien beider Reaktionen kein Zusammenhang besteht. Wohl aber ist folgender Vorgang möglich:

Aus Phosphor und Sauerstoff bildet sich die Verbindung:

$$mP + nO_2 = P_m O_{2n},$$

und diese zerfällt gemäss der Gleichung:

$$P_m O_{2n} H = P_m O_{(2m-3r)} + r O_3.$$

Wir nennen $P_m O_{2n}$ das Zwischenprodukt, $P_m O_{(2n-3r)}$ das niedere und O_3 das höhere Oxyd, um allgemein reden zu können.

Addiert man beide Gleichungen, so folgt:

$$mP + nO_2 = P_m O_{(2n-3r)} + r O_3.$$

Wenn das Zwischenprodukt die Eigenschaft hat, unter den Versuchsbedingungen viel schneller zu zerfallen, als es sich bildet, so wird immer nur eine verschwindend geringe Menge davon vorhanden sein, und die Reaktion wird den Eindruck machen, als fände sie nur nach der letzten Gleichung, also ohne Bildung des Zwischenproduktes statt. Dann aber lässt sich die Reaktion in die beiden Gleichungen zerlegen:

$$mP + (n - 3/2\,r)\,O_2 = P_m O_{(2n-3r)}$$

und:

$$3/2\,r\,O_2 = r\,O_3,$$

oder nach Fortlassung des gemeinsamen Faktors $r/2$:

$$3\,O_2 = 2\,O_3,$$

d. h. wir erhalten zwei Gleichungen von der Art, die wir oben als unmöglich erkannt haben.

Giebt es nun ein Kennzeichen, um zu ermitteln, ob ein Zwischenprodukt aufgetreten war, wenn man es auch nicht zu fassen vermochte?

Die Antwort ergiebt sich aus der folgenden Überlegung. Wenn die Gleichung von der eben erhaltenen unmöglichen Form ist, so sind die beiden Stoffe, die nach den nebeneinander bestehenden Reaktionen gebildet werden, voneinander unabhängig, und es besteht keine bestimmte Beziehung zwischen ihren Mengen. Das einzige, was man allgemein sagen kann, ist, dass die Menge des höheren Oxyds, die auf Kosten der freien Energie der Reaktion bei der Bildung des niederen Oxyds entsteht, nie mehr betragen darf, als die Menge, zu deren Bildung jene freie Energie eben ausreicht. Nun sind diese beiden freien Energien aber stetige Funktionen der Temperatur; die Maximalmenge des höheren Oxyds, die auf die Einheit des niederen gebildet wird, ist also gleichfalls eine stetige Funktion der Temperatur, und in einem stöchio-

metrischen Verhältnisse können diese Mengen nicht stehen, ausser zufällig bei irgend einer bestimmten Temperatur allein.

Tritt dagegen ein Zwischenprodukt auf, so sind die Mengen der beiden Oxyde, des höheren und des niederen, durch eine einfache stöchiometrische Beziehung verbunden, da sie ja die Spaltungsprodukte des Zwischenproduktes sind. Treten also diese beiden Stoffe in einem stöchiometrischen Verhältnisse auf, so müssen sie vorher zu einem einheitlichen Stoffe, dem Zwischenprodukte, verbunden gewesen sein, und man wird in einem solchen Falle berechtigt sein, auf das vorübergehende Auftreten eines Zwischenproduktes auch dann zu schliessen, wenn es sich seiner Unbeständigkeit wegen nicht nachweisen lässt. Damit scheint mir für die Theorie von Bach die energetische Grundlage gegeben zu sein.

Soviel mir bekannt, ist bisher bei der Aktivierung des Sauerstoffs nur das einfachste der möglichen stöchiometrischen Verhältnisse 1:1 beobachtet worden. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass auch andere Verhältnisse, 1:2, 2:3 u. s. w. auftreten könnten. Der Nachweis solcher hätte ein erhebliches Interesse.

Schliesslich verdient bemerkt zu werden, dass das Auftreten unbeständiger Zwischenprodukte nicht als etwas Ungewöhnliches anzusehen ist, sondern als vollkommen der Regel gemäss. Denn es ist eine allgemeine Regel, dass bei chemischen Vorgängen im weitesten Sinne von den möglichen Produkten nicht die beständigsten zuerst entstehen, sondern gerade die unter den vorhandenen Umständen noch möglichen unbeständigsten[1]).

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 306 (1897).

Referate.

15. Über die Vernarbung der Krystalle und den Einfluss des Lösungsmittels auf ihre Bildung von Ch. Maurain (Journ. de Phys. (3) **9**, 208—212. 1900). Die Vernarbung der Bruchstellen von Krystallen in ihrer Nährflüssigkeit kann nicht, wie man wohl geglaubt hat, von der Rauheit dieser Stellen abhängen, denn ähnliche Erscheinungen der Umbildung beobachtet man auch an solchen glatten natürlichen Flächen, die man an einem im Wachsen begriffenen Krystall durch passende Abänderung seiner Wachstumsbedingungen abweichend von seiner ursprünglichen Form erzeugt hat. Ein Zwischenstadium der Umbildung scheint das Auftreten kleiner Flächen zu sein, die nicht alle der gewöhnlichen Form angehören, von denen dann aber diejenigen verschwinden, bei denen das nicht zutrifft. Versuche über den Einfluss der Natur des Lösungsmittels, insbesondere seiner Oberflächenspannung, auf die Bildung von Krystallen, die mit KNO_3, $NaCl$, $HgCl_2$ und Kampfer angestellt wurden, ergaben keine allgemeinen Resultate. Von den durch Verdampfung eines Tropfens Lösung gebildeten Krystallen haben die im Inneren entstehenden fast stets eine etwas andere Form als die am Rande entstehenden.

Wiedeburg.

---

16. Über Herrn Morris-Aireys Mitteilung über elektrolytische Fortführung in Gasen von J. J. Thomson (Phil. Mag. (5) **49**, 404. 1900). Verf. bestreitet, dass die Versuche von Morris-Airey (**33**) gegen die von ihm selbst behauptete elektrolytische Fortführung in Gasen sprechen: die Anwesenheit von Chlor in der Kathodenhälfte des Geissler-Rohrs entspreche dem durch reine Diffusion erfolgenden Rückstrom des nach der Anode übergeführten Gases; bei sehr geringen Chlormengen trete dieser Einfluss zurück, er habe mit solchen bei Stromumkehr deutlich das allmähliche Verschwinden der Chlorlinien an der früheren Anode und ihr allmähliches Auftreten an der neuen Anode beobachtet.

Wiedeburg.

---

17. Verbindungswärme von Metallen bei der Bildung von Legierungen von A. Galt (Phil. Mag. (5) **49**, 405—410. 1900). Bericht über die schon früher von Lord Kelvin (**27**, 685) erwähnten Versuche, die Verbindungswärme zweier Metalle, speziell Kupfer und Zink, zu messen als Differenz der Lösungswärmen ihrer Legierung und ihrer blossen Mischung in verdünnter Salpetersäure. Bei wenig Kupfer ist danach die Verbindungswärme zunächst negativ, um dann mit wachsendem *Cu*-Gehalt zu positiven Werten anzusteigen und bei 38% *Cu* ihr Maximum zu erreichen mit 65 g-Kal. auf 1 g Messing; für noch stärkeren *Cu*-Gehalt nehmen die Werte dann wieder ziemlich regelmässig ab. Ähnliche Versuche mit Kupfer und Silber ergaben kaum merkliche Verbindungswärme. (Vgl. dazu die Beobachtungen von Herschkowitsch **27**, 123.)

Wiedeburg.

---

18. Zersetzbarkeit der Alkali enthaltenden Lösungen der unterchlorigen Säure von Julius Thomsen (Journ. f. prakt. Chem. **59**, 244—246. 1899). Mit Bezug auf die Abhandlung von Förster und Jorre (**29**, 355) teilt der Verf. mit, dass auch er die Zersetzbarkeit der Hypochlorite erkannt und in seinen „Thermochemischen Untersuchungen" **2**, 123 angegeben habe. Die Beobachtungen stehen vollkommen in Einklang mit denen der genannten Autoren. *W. Böttger.*

19. Zur Kenntnis kolloidaler Metalle (kolloidales *Bi* und *Cu*) von A. Lottermoser (Journ. f. prakt. Chem. **59**, 489—493. 1899). Bei der Wechselwirkung einer ammoniakalischen Lösung von Wismutnitrat und Ammoniumcitrat mit einer Lösung von Zinnchlorür und Ammoniumcitrat tritt in der Kälte, schneller bei höherer Temperatur, Braunfärbung, schliesslich Abscheidung eines Niederschlages ein. Dieser besitzt die Eigenschaft, in Wasser mit dunkelbrauner Farbe löslich und durch Salze und Säuren aus der Lösung fällbar zu sein. Der Umstand, dass der mehrmals gelöste und gefällte Niederschlag zinnhaltig ist, führt den Verf. zu der Vermutung, dass es sich hier und z. B. auch beim kolloidal gelösten Quecksilber nach Art des Cassiusschen Goldpurpurs um Gemenge von kolloidal gelöstem Metall und kolloidaler Zinnsäure handelt.

Bei der Reduktion von Silbersalzen mit Stannosalzen entsteht gleichfalls kollodiales zinnhaltiges Silber. — Kupferchlorid giebt mit Zinnchlorür bei Gegenwart von Ammoniumcitrat in neutraler Lösung eine Fällung von metallischem, aber unlöslichem Kupfer. Bei Gegenwart von Alkali entsteht unter Farbänderung ein Gemenge von kolloidalem Kupfer mit kolloidaler Zinnsäure, welches in Wasser löslich ist. Durch Einwirkung von Luftsauerstoff erfährt die Lösung Veränderung. *W. Böttger.*

20. Über das Wismutoxydul und das Wismutsulfür von R. Schneider (Journ. f. prakt. Chem. **60**, 524—543. 1899). Der Verf. giebt eine neue Methode zur Darstellung von Wismutoxydul an und wendet sich gegen die von Vanino und Treubert (**32**, 653) angeführten Beweise, dass bei der Reduktion von Wismutsalzen in alkalischer Lösung durch Stannosalze metallisches Wismut und nicht Wismutoxydul entstehen soll. Ebenso sei die Beweisführung gegen die Existenz von Wismutsulfür unzureichend. Dieses entsteht aus dem Oxydul durch Überleiten von trockenem Schwefelwasserstoff unter Erwärmen. *W. Böttger.*

21. Über die Metaphosphimsäuren von H. N. Stokes (Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 36—59. 1899). Die Untersuchung betrifft das Studium der Säuren, die aus den entsprechenden Phosphonitrilchloriden $P_5N_5Cl_{10}$, $P_6N_6Cl_{12}$ und $P_7N_7Cl_{14}$ durch Ersetzen des *Cl* durch *OH* entstehen. Diese Stoffe zeigen beim Vergleich mit den entsprechenden niederen Säuren Verhältnisse, zu deren Deutung der Verf. stereochemische Erwägungen, wie sie von Wislicenus und v. Bayer bei organischen Verbindungen angestellt worden sind, heranzieht. — Die Säuren $(PNO_2H_2)n$ ($n = 3$, 4, 5 und 6) existieren in zwei Formen, einer geschlossenen in neutraler oder saurer Lösung obwaltenden Laktamform (Metaphosphimsäuren) und der entsprechenden offenen Imidophosphorsäure, in die sich die andere bei Gegenwart von Alkalien umwandelt. Von der dem Phosphonitrilchlorid $P_7N_7Cl_{14}$, entsprechenden Säure ist nur die offene Form bekannt.

Wird die Beständigkeit der Säure nach der Zersetzbarkeit des Ringes bemessen, so erweist sich die Säure $P_4N_4O_8H_8$ im Sinne der Spannungstheorie als diejenige mit geringster Spannung, während von den entsprechenden Chloriden nach der Menge, in der es entsteht, und nach der Beständigkeit des Chlors gegen zersetzende Agenzien, $P_3N_3Cl_6$ als das „stabilste" Glied der Reihe betrachtet wird. Die Einzelheiten können hier nicht mitgeteilt werden. *W. Böttger.*

---

22. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XV. Abhandlung: **Über Chlorosalze** von Alfred Werner (Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 158—178. 1899). Der Verf. legt hier seine Ansichten nieder, welche eine Übersicht über die Zusammensetzung dieser gewöhnlich als Doppel-, resp. komplexe Salze aufgefassten Stoffe ermöglichen sollen. Ohne auf die eigentümlichen theoretischen Entwickelungen eingehen zu können, soll hier nur die zu Grunde liegende Idee erwähnt werden, die darin besteht, dass z. B. Kaliumgoldchlorid, das *K*-Salz der Goldchlorwasserstoffsäure, durch Verbindung von KCl und $AuCl_3$ in ganz entsprechender Weise wie K_2SO_4 aus K_2O und SO_3 entstehen soll. Es giebt demnach Chloride, welche sich wie Säureanhydride und solche, welche sich wie Anhydride von Basen betragen.

Diese Auffassungsweise scheint dem Ref. keinen besonderen Vorteil zu bieten, jedenfalls ist dieselbe mit dem Standpunkte der Theorie der Lösungen nur mit gewissem Widerstreben vereinbar.

In seine Betrachtungen zieht der Verf. noch die Hydratations- und Krystallwasserverhältnisse hinein und giebt eine umfassende Zusammenstellung der Litteratur über die Chlorosalze. *W. Böttger.*

---

23. Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle von Vincent Czepinski (Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 208—282. 1899). Gegenstand der Untersuchung bildet die Prüfung der Anwendbarkeit der Helmholtzschen Gleichung: $E = Q + T\frac{dE}{dT}$ auf Systeme wie $Zn \mid ZnCl_2$ (geschmolzen) Cl_2 (Gas) durch Vergleichung der aus den beobachteten Werten von E und den beobachteten Temperaturkoëffizienten berechneten Bildungswärmen der Metallhalogenide mit den aus den bei niederen Temperaturen beobachteten Daten durch Extrapolation berechneten.

Der Gang der Untersuchung bestand darin, dass geschmolzene Halogenverbindungen in einem spitzwinklig gebogenen Rohre aus schwer schmelzbarem Glase zwischen Kohleelektroden elektrolysiert wurden. Ein so beschaffenes System mit einem Metallregulus, in welchen der eine Kohlestift tauchte, und eine Halogenkohleelektrode wurde auf bestimmte Temperatur gebracht, während einer Minute oder eines Bruchteils davon elektrolysiert und der Polarisationsstrom unmittelbar nach Unterbrechung des ersten Kreises gemessen. Diese Messungen wurden über ein Temperaturbereich von 400—800° ausgeführt und auf diese Weise die Temperaturkoëffizienten der Ketten ermittelt. In einigen Fällen wurden einige Abänderungen getroffen, z. B. wurden bei den Halogenverbindungen des Silbers an Stelle der Kohlestifte Zuleitungen aus Silber verwendet. Um ein Beispiel anzuführen, sollen die beim $ZnCl_2$ erhaltenen Daten angegeben werden. Die auf elektrischem Wege ermittelten, und um den Betrag der beim Verschwinden eines Normalge-

wichts des Halogens gewonnenen Arbeit verminderten Zahlen sind bei 408 und 468° 94·619, resp. 94·507 Kal. Die unter einigen Vereinfachungen aus den Zahlen für 18° berechneten und um die noch unbekannte Schmelzwärme des Chlorzinks zu vermindernden Bildungswärmen sind 95·902, resp. 97·59.

Auf dieselbe Weise wurden die Bildungswärmen für $ZnBr_2$, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2, $AgCl$, $AgBr$ und AgJ ermittelt. In mehreren Fällen ist die Übereinstimmung geringer als im obigen Beispiele, was der Verf. auf Depolarisation durch Diffusion des Halogens von der Anode zur Kathode, sowie auf die Unsicherheit der für die Berechnung der thermischen Bildungswärmen benutzten Daten zurückführt.

Bromsilber zeigt eine recht nahe Übereinstimmung der elektrischen und thermischen Bildungswärmen. Die experimentell bestimmten Daten sind zwischen 440 und 600° ziemlich konstant, ebenso schwanken die Temperaturkoëffizienten um einen konstanten Betrag. — Jodsilber zeigt ein Verhalten, welches der Verf. durch die Annahme deutet, dass Jodsilber gegen 400° eine allotrope Zustandsänderung erfährt.

Ausser diesen Ketten hat der Verf. noch solche vom Typus des Daniellelementes, und zwar: Zn (fl.) | $ZnCl_2$ (fl.) | $PbCl_2$ (fl.) | Pb (fl.) und Zn (fl.) | $ZnBr_2$ (fl.) | $PbBr_2$ (fl | Pb (fl.) bei verschiedenen Temperaturen gemessen und die erhaltenen Resultate, deren Genauigkeit auf 0·01 Volt angegeben wird, mit der Differenz der Polarisationswerte der Typen Zn | $ZnCl_2$ | Cl und Pb | $PbCl_2$ | Cl_2 verglichen. Die Übereinstimmung ist für die erste Kette besser als für die zweite, welche nur in dem Temperaturgebiet 434—593° befriedigende Annäherung, oberhalb der Temperatur aber erhebliche und nicht sicher aufgeklärte Unterschiede zeigt.

Schliesslich erörtert der Verf. die Erscheinung, dass die Temperaturkoëffizienten der Ketten, welche gleichwertige Stoffe bei ihrer Bethätigung liefern, wenig verschieden sind. Diejenigen der Bromide sind am grössten, die der Jodide am kleinsten. Chlorzink und Chlorblei haben zwischen 400 und 580° nahezu den gleichen, Chlorsilber den halben Wert des Temperaturkoëffizienten. Die erhebliche Zunahme des Temperaturkoëffizienten bei höheren Temperaturen bringt der Verf. mit der zunehmenden Vergasung, resp. Dissociation der Verbindung in Zusammenhang.

Aus der Änderung des Temperaturkoëffizienten konnten die Schmelzwärmen von Zink, Bleichlorid und Bleibromid bestimmt werden.

Hervorzuheben ist, dass die Angaben des Verf. vielfach die erreichte Genauigkeit, resp. die Sicherheit der verwendeten Daten um mehrere Dezimalen übertreffen. *W. Böttger.*

---

24. Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle von Richard Lorenz (Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 283—290. 1899). Anknüpfend an die Messungen der Ketten vom Daniellтypus von Czepinski (s. vorhergeh. Ref.) entwickelt der Verf. einige Beziehungen, welche sich bei der Anwendung der Gleichung von van't Hoff $d \log K/dT = -q/RT^2$ auf diese Systeme ergeben. *W. Böttger.*

Über die Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern.

Von

Benedikt Woringer[1]).

(Mit 5 Figuren im Text.)

Bei der Prüfung der Beziehungen zwischen den Siedepunkten flüssiger Körper und ihrer chemischen Zusammensetzung hat man fast ausschliesslich nur diejenigen Temperaturen in Betracht gezogen, welche für den gewöhnlichen Atmosphärendruck gelten. — Ob die beobachteten Regelmässigkeiten auch bei den Siedepunkten auftreten, welche anderen Drucken entsprechen, wurde bis jetzt nur bei wenigen Substanzen untersucht, und daher waren die daraus erhaltenen Ergebnisse von sehr beschränktem Werte.

Indem die dringende Notwendigkeit weiterer Erfahrungen auf diesem Gebiete vorlag, machte ich es mir zur Aufgabe, für eine ausgesuchte Reihe von Benzolkörpern, bei welchen der Einfluss der Zusammensetzung sich nach verschiedenen Richtungen verfolgen lässt, die Abhängigkeit der Siedepunkte vom Drucke innerhalb möglichst weiter Grenzen zu bestimmen.

Zur Bestimmung der Dampftensionen war ich auf die statische Methode angewiesen, welche vor der dynamischen bekanntlich den Vorzug hat, geringe Substanzmengen zu erfordern.

Zu meinen Messungen benutzte ich den schon von Konovalow[2]) verwendeten Apparat, an dem Kundt mit seinem eminent praktischen Scharfblick die Skala direkt auf der Glasröhre anbringen liess.

Den Einfüllhahn luftdicht zu halten und dennoch die Gefahr der Berührung der zu untersuchenden Flüssigkeit mit dem Hahnfett zu vermeiden, konstruierte ich einen Glashahn mit zwei Rillen (Fig. 1).

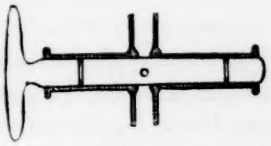


Fig. 1.

[1]) Ich gebe hier nur einen Auszug der ganzen Abhandlung, welche von E. Ebering, Druck und Verlag Berlin NW, zu beziehen ist.

[2]) Wied. Ann. 14.

Der geschliffene Teil des Hahnkörpers (conus) war 52 mm lang und hatte ca. 12 mm von den Enden ringsherum je eine 2 mm tiefe Rille. Die ausserhalb der Rillen gelegenen, bedeutenden Schliffteile wurden nach erfolgtem Einstecken des Conus gefettet. Eingesaugtes Fett konnte nur bis zu den Rillen gelangen, und Flüssigkeit konnte nur höchstens bis zu denselben kommen, weil daselbst die Vorbedingung für kapillares Kriechen aufgehoben ist.

Diese Hähne sind ebenso leicht zu reinigen wie die gewöhnlichen!

Drei fertig gefüllte Apparate in ein gemeinsames Wasserbad gehängt, wurden gleichzeitig untersucht. Jeder war mit einem besonderen Manometer verbunden, welches direkt ganze Millimeter Quecksilber ablesen und Zehntelmillimeter schätzen liess.

Bezüglich der mancherlei anzubringenden Korrekturen will ich nur erwähnen, dass ich die Luftkorrektur durch sorgfältigstes Füllen vermied; ferner, dass ich für meine Thermometer besondere Korrektionstabellen aufstellte, wozu ich mich genötigt sah, indem ich vorhandene Tabellen nicht verwenden konnte.

Die Dampfspannungen wurden gemessen bei steigender und dann bei fallender Temperatur. Nur bei einer Substanz fehlen die Daten bei fallender Temperatur und damit die Kontrolle für die ersteren, nämlich beim Mesitylen. Der Apparat war gesprungen! Es ist kaum zweifelhaft, dass die Angaben für Mesitylen wertlos sind, dennoch will ich sie beifügen.

Pro Substanz wurden ca. 2000 Ablesungen gemacht.

Die Beobachtungen lagen innerhalb der Temperaturen 0° und den Siedepunkten der betreffenden Substanzen.

Die gewonnenen Daten auf Millimeterpapier eingezeichnet, ergaben ähnliche Kurven; diesen entnahm ich direkt die Drucke für die Temperaturen 0°, 5°, 10° etc. und nenne sie „konstruierte“ Drucke. Sowie die Temperaturen zum Druck 760 mm.

Da, wo die Beobachtungsgrenzen nicht bis in die Nähe der Siedetemperatur reichen, habe ich die vorher von Herrn Prof. H. Jahn angegebenen Siedepunkte[1]) übernommen und, ohne der Biegung der Kurven Gewalt anzuthun, darnach getrachtet, die Kurven in der Nähe des so gegebenen Punktes vorbeizuführen. Dadurch erhält auch der ausserhalb der oberen Beobachtungsgrenze gelegene Teil der Kurve eine gewisse wahrscheinliche Sicherheit.

---

[1]) H. Landolt und Hans Jahn, Über Molekularrefraktion: Diese Zeitschr. **10**, 3 (1892).

Andererseits verwendete ich die aus der Thermodynamik abgeleitete Interpolationsformel[1]):

$$\text{I.} \qquad p = a \cdot e^{-\frac{b}{\vartheta}} \cdot \vartheta^c.$$

Wobei bedeutet:

p die Dampfspannung,
ϑ die absolute Temperatur,
a, b, c drei Konstante,
e die Basis der natürlichen Logarithmen.

Mit drei Konstanten, bezw. wo diese nicht genügte, die von mir erweiterte:

$$\text{II.} \qquad p = a \cdot e^{-\frac{b}{\vartheta}} \cdot \vartheta^{c + d \cdot \log \vartheta}$$

mit vier Konstanten, die man aus der ersten erhält, indem man $c + d \cdot \log \vartheta$ statt c setzt, wozu die Thatsache berechtigt, dass c in Wirklichkeit keine Komponente ist, denn sie enthält die spezifische Wärme der Flüssigkeit und die des Dampfes bei konstantem Druck, und diese sind nicht von der Temperatur (ϑ) unabhängig.

Zur Bestimmung der Konstanten mussten bei der ersten Formel drei, bei der zweiten vier Datenpaare gewählt werden; dann lässt sich der Druck zu jeder Temperatur „berechnen". Darnach berechnete ich die Drucke für die Temperatur 0°, 5°, 10° etc., sowie die Temperaturen zum Druck 760 mm.

Innerhalb der Beobachtungsgrenzen stimmen die „konstruierten" und „berechneten" Daten sehr gut mit einander, überein und da die „konstruierten" jedenfalls eher Fehlern und Zufälligkeiten unterworfen sind, so gebe ich den „berechneten" den Vorzug.

Unterhalb der Beobachtungsgrenze zeigen nur beim Hexylen die „konstruierten" und „berechneten" Drucke erhebliche Differenzen. Jedenfalls hat die Kurve, weil weiter kein Anhaltspunkt gegeben, eine gewaltsame Durchbiegung erfahren; auch für die unterhalb der Beobachtungsgrenze gelegenen Temperaturen (bis 0°) gebe ich den „berechneten" Drucken den Vorzug.

Zur Beurteilung der oberhalb der Beobachtungsgrenzen liegenden Daten stelle ich in folgender Tabelle die „konstruierten" und „berechneten" Siedepunkte mit den übernommenen zusammen.

Die Vergleichung der dreiartig erhaltenen Siedepunkte erlaubt, nun ein zweifellos wenig getrübtes Urteil zu fällen über die oberhalb der Beobachtungsgrenzen bis 760 und 800 mm reichenden Daten.

[1]) M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik § 187.

Tabelle 1.

Nr.	Name der Substanz	Differenz 2—1	Siedepunkte: 1. aus den konstruierten Kurven	2. nach Landolt und Jahn	3. berechnet	Differenz 2—3
1	Benzol	+ 0·40	79·60	80	79·43	+ 0·57
2	Hexylen	+ 1·08	65·92	67	65·92	+ 1·08
3	Hexan	— 0·10	68·50	68·4	68·53	— 0·13
4	Toluol	+ 0·14	109·86	110	109·20	+ 0·80
5	Oktan	— 0·78	124·28	123·5	124·32	— 0·82
6	Äthylbenzol	+ 0·09	133·91	134	130·75	+ 3·25
7	Paraxylol	— 0·03	138·03	138	138·07	— 0·07
8	Metaxylol	+ 0·00	138·75	138·75	138·79	— 0·04
9	Orthoxylol	— 0·61	143·61	143	143·66	— 0·66
10	Isopropylbenzol	— 1·73	154·73	153	154·69	— 1·69
11	Propylbenzol	+ 0·72	156·28	157	156·00	+ 1·00
12	Dekan (Diamyl)	— 1·69	159·19	157·5	158·56	— 1·06
13	Isobutylbenzol	— 0·41	167·41	167·0	168·26	— 1·26
14	Pseudocumol	+ 0·42	169·33	169·75	169·50	+ 0·25
15	Cymol	+ 0·02	174·98	175	179·85	— 4·85
16	Mesitylen	+ 0·06	161·94	162	162·04	— 0·04

Als zweifellos scheiden von vornherein diejenigen aus, bei denen die Beobachtungen bis in die unmittelbare Nähe des Siedepunktes reichen. Das sind Hexylen, Hexan, Oktan, Paraxylol, Orthoxylol. Auch diejenigen Angaben der berechneten Tabelen können wir als richtig annehmen, bei denen die berechneten Siedetemperaturen mit den „übernommenen" nahe übereinstimmen, d. h. wo die „konstruierten" Kurven mit den „berechneten" sehr nahe zusammenfallen; dies ist der Fall bei Benzol, Toluol, Metaxylol, Isopropylbenzol, Propylbenzol, Diamyl, Pseudocumol und Mesitylen.

Es bleiben also noch drei: Äthylbenzol, Isobutylbenzol und Cymol, bei welchen die berechneten Siedetemperaturen um etwa 3, 5 und 1° von den übernommenen abweichen.

Als zweifelhaft zu bezeichnen sind demnach nur die Werte der Dampfdrucke von Äthylbenzol, Isobutylbenzol und Cymol, welche grösser sind als etwa 310, bezw. 480, bezw. 300 mm. Von diesen Stellen an haben die „konstruierten" Werte, bei denen die übernommenen Siedepunkte zu Grunde gelegt worden sind, allein die grössere Wahrscheinlichkeit für sich.

Bei Aufstellung der schliesslichen, endgültigen Tabelle für die Dampfdrucke lege ich also die „berechneten" Werte zu Grunde, und nur bei den drei genannten Suhstanzen von den Drucken 310, 480, resp. 300 mm an fungieren die durch graphische Interpolation ermittelten Werte. Diese Tabelle 2 giebt das meiner Überzeugung nach beste Re-

sultat. Sie liefert die Dampfdrucke der Temperaturen von 0° an bis zu den Drucken 760 bis 800 mm.

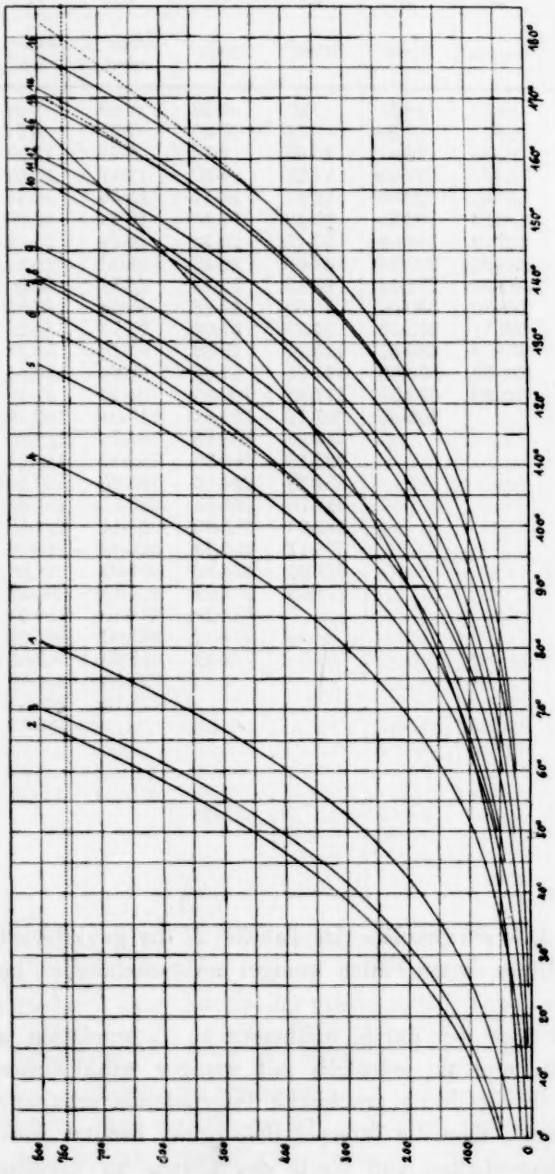


Fig. 2.

Die Fig. 2 giebt die Tabelle 2 graphisch übertragen; die oberen Enden der Kurven Nr. 6, 13 und 15 sind doppelt gezeichnet; die voll

Tabelle 2.

Dampfdrucke

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
	Benzol	Hexylen	Hexan	Toluol	Oktan	Äthyl-benzol	Para-xylol	Meta-xylol
0°	26·63	52·57	46·31	7·20	4·02	5·89	8·29	1·75
5	35·07	68·11	59·95	9·74	5·50	7·55	9·74	2·47
10	45·68	86·86	76·81	13·02	7·43	9·61	11·52	3·45
15	58·90	110·89	97·45	17·22	9·92	12·17	13·69	4·74
20	75·21	138·85	122·50	22·53	13·11	15·30	16·35	6·43
25	95·15	172·63	152·65	29·19	17·13	19·12	19·60	8·62
30	119·34	212·70	188·64	37·46	22·18	23·76	23 52	11·43
35	148·44	259·86	229·16	47·68	28·46	29·37	28·24	14·99
40	183·19	314·90	281·44	60·16	36·18	36·11	34·00	19·48
45	224·38	378·70	340·04	75·30	45·62	44·18	40·89	25·06
50	272·89	452·11	408·08	93·53	57·08	53·78	49·22	31·94
55	329·63	536·02	486·57	115·27	70·82	65·18	58·99	40·36
60	395·60	631·32	576·60	141·25	87·27	78·64	70·64	50·59
65	471·86	738·90	679·29	171·83	106·80	94·48	84·48	62·90
70	559·49		795·80	207·72	129·84	113·04	100·76	77·62
75	659·67			249·60	156·86	134·73	119·85	95·10
80	773·64			298·19	188·35	159·97	142·04	115·72
85				354·28	224·86	189·25	167·93	139·89
90				418·70	266·97	223·11	197·48	168·05
95				492·33	315·30	262·14	231·59	200·66
100				576·11	370·49	306·99	270·46	238·22
105				671·01	433·22	357·85	314·56	281·27
110				778·08	504·22	414·15	364·23	330·33
115					584·22	477·10	419·59	386·58
120					674·02	545·90	481·33	448·85
125					774·42	618·00	549·95	519·43
130						695·95	624·93	598·59
135						778·15	706·58	686·73
140							794·84	784·64
145								
150								
155								
160								
165								
170								
175								
180								

ausgezogenen Äste entsprechen der Tabelle 2; die punktierten Äste repräsentieren die in diesen Fällen weniger wahrscheinlichen berechneten Daten.

Ich habe hier die durch arithmetische Interpolation erhaltenen Werte gegeben, weil sie jedenfalls mit weniger willkürlichen Fehlern behaftet sind als die durch graphische Interpolation erhaltenen.

Dazu kommt, dass die Interpolationsformel benutzt werden kann, um andere Eigenschaften und Werte der Körper zu berechnen, z. B. den Spannungskoëffizienten, das Druckgefälle $\frac{dp}{d\vartheta}$, und damit nach

Tabelle 2.

von 5 zu 5 Grad.

9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	
Ortho-xylol	Isopropyl-benzol	Propyl-benzol	Dekan (Diamyl)	Isobutyl-benzol	Pseudo-cumol	Cymol	Mesitylen	
4·00	6·47	6·27	0·62	2·55	5·91	4·65	15·60	0°
5·06	7·45	6·91	0·92	3·05	6·38	4·88	17·82	5
6·39	8·64	7·72	1·34	3·65	6·99	5·22	20·43	10
8·03	10·09	8·75	1·91	4·39	7·75	5·71	23·53	15
10·05	11·83	10·03	2·68	5·29	8·70	6·33	27·16	20
12·53	13·92	11·62	3·70	6·40	9·87	7·15	31·44	25
15·56	16·44	13·56	5·03	7·76	11·29	8·16	36·41	30
19·24	19·44	15·93	6·75	9·40	13·00	9·52	42·19	35
23·70	23·06	18·83	8·95	11·41	15·06	10·97	48·90	40
29·08	27·37	22·35	11·72	13·85	17·53	12·84	56·62	45
35·53	32·50	26·62	15·18	16·79	20·52	15·14	65·57	50
43·25	38·59	31·79	19·46	20·34	24·08	17·96	75·73	55
52·43	45·82	38·00	24·70	24·61	28·31	21·40	87·33	60
63·32	54·34	45·43	31·08	29·74	33·39	25·51	100·51	65
76·16	64·36	54·38	38·78	35·85	39·40	30·46	115·44	70
91·24	76·12	64·99	47·99	43·14	46·51	36·44	132·17	75
108·92	89·91	77·64	58·98	51·76	54·92	43·56	150·79	80
129·55	105·92	92·50	71·95	61·96	64·79	52·03	171·51	85
153·48	124·45	110·05	87·26	73·98	76·47	62·09	194·46	90
181·17	145·92	130·57	105·10	88·04	90·00	73·91	219·72	95
213·13	170·50	154·39	125·93	104·53	105·97	87·86	247·27	100
249·77	198·81	182·00	150·10	123·62	124·33	104·07	277·08	105
291·71	230·97	213·58	178·03	145·73	145·79	122·87	309·54	110
339·53	267·61	249·83	210·10	171·23	170·42	144·49	344·27	115
393·86	309·02	290·98	246·99	200·34	198·55	169·26	381·08	120
455·36	355·43	337·32	289·01	233·88	230·79	197·44	420·55	125
524·63	407·56	389·61	336·92	271·86	267·59	229·43	461·69	130
602·73	466·02	447·66	391·35	314·91	308·96	265·37	505·14	135
689·89	530·11	511·89	453·16	363·18	355·90	304·66	550·05	140
787·35	601·84	582·77	522·95	417·62	408·35	348·80	596·49	145
	679·69	659·11	601·69	478·30	466·82	398·00	643·54	150
	765·60	752·60	690·26	548·60	532·31	455·00	691·69	155
			789·75	627·10	603·89	519·60	740·33	160
				714·40	683·00	592·40	789·02	165
				809·95	769·36	672·70		170
						760·30		175
						853·90		180

Clapeyron-Clausius die Verdampfungswärme für irgend eine Temperatur.

So berechnen sich mittels der gefundenen Konstanten der angewandten Interpolationsformeln die Quotienten $\frac{dp}{d\vartheta}$ und die Verdampfungswärme (r) für die Siedetemperaturen (760 mm) wie folgt (S. 264).

Wir sehen, dass das Mesitylen auffallend kleine Werte aufweist, daher wiederholen wir hier die Bemerkung, dass anderweite Versuche zeigen müssen, ob unsere Beobachtungen beim Mesitylen nicht beeinflusst waren.

Tabelle 3.

Nr.	Name	Formel	Siedepunkt	$\frac{dp}{d\vartheta}$	r
1	Benzol	C_6H_6	79·43	23·92	98·76
2	Hexylen	C_6H_{12}	65·92	23·29	82·59
3	Hexan	C_6H_{14}	68·53	23·89	84·03
4	Toluol	C_7H_8	109·20	22·28	91·72
5	Oktan	C_8H_{18}	124·32	20·88	74·99
6	Äthylbenzol	C_8H_{10}	133·91	16·65	67·45
7	Paraxylol	C_8H_{10}	138·07	17·88	73·91
8	Metaxylol	C_8H_{10}	138·79	20·09	83·36
9	Orthoxylol	C_8H_{10}	143·66	20·42	86·71
10	Isopropylbenzol	C_9H_{12}	154·69	17·76	70·23
11	Propylbenzol	C_9H_{12}	156·00	17·48	69·53
12	Diamyl	$C_{10}H_{22}$	158·56	20·41	69·41
13	Isobutylbenzol	$C_{10}H_{14}$	167·41	19·07	71·59
14	Pseudocumol	C_9H_{12}	169·50	17·84	75·48
15	Cymol	$C_{10}H_{14}$	174·98	18·00	69·91
16	Mesitylen	C_9H_{12}	162·04	6·11	24·93

Es liessen sich noch andere Eigenschaften der untersuchten Substanzen mit Hilfe der gefundenen Beziehungen berechnen, allein ich will diese Arbeit nicht dadurch weiter vergrössern.

Die untersuchten Substanzen sind sämtlich reine Kohlenwasserstoffe. Es gehören an:

drei der Paraffinreihe C_nH_{2n+2},
eine der Olefinreihe C_nH_{2n},
elf den aromatischen Körpern.

Der Verwandtschaft nach lassen sich die geprüften Substanzen in folgende Gruppen ordnen:

a. Homologe Reihen.

1. **Kohlenwasserstoffe**, C_nH_{2n+2}.
   Hexan, C_6H_{14},
   Oktan, C_8H_{18},
   Dekan, $C_{10}H_{22}$.

2. **Kohlenwasserstoffe**, C_nH_{2n-6}.
   Benzol, $C_6H_5.H$,
   Toluol, $C_6H_5.CH_3$,
   Äthylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$,
   n-Propylbenzol, $C_6H_5.C_3H_7$.

3. **Methylbenzole**, C_nH_{2n-6}.
   Benzol, C_6H_6,
   Toluol, $C_6H_5.CH_3$,
   Xylol (*m*), $C_6H_4.(CH_3)_2$ 1. 3,
   Pseudocumol, $C_6H_3.(CH_3)_3$ 1. 3. 4.

4. Eintritt von Methyl in die Parastellung.

Toluol, $C_6H_5.CH_3$,
Paraxylol, $C_6H_4.(\overset{1}{CH_3}.\overset{4}{CH_3})$.

5. Dasselbe.

Isopropylbenzol, $C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$,
Cymol, $C_6H_4.CH<\begin{matrix}\overset{1}{CH_3}\\CH_3\end{matrix}.\overset{4}{CH_3}$.

6. Isohomologe.

Isopropylbenzol, $C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$,
Isobutylbenzol, $C_6H_5.CH_2.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$.

7. Ersetzung von Methyl durch Isopropyl.

Toluol, $C_6H_5.CH_3$,
Isopropylbenzol, $C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$.

8. Dasselbe.

Paraxylol, $C_6H_4.(\overset{1}{CH_3}.\overset{4}{CH_3})$,
Cymol, $C_6H_4.\left(\overset{1}{CH_3}.\overset{4}{CH}<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)$.

β. Isomerien.

1. Strukturisomerie.

norm. Propylbenzol, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$.
Isopropylbenzol, $C_6H_5.CH(CH_3)_2$.

2. Ortsisomerie.

Orthoxylol, $C_6H_4.\overset{1}{CH_3}.\overset{2}{CH_3}$,
Metaxylol, $C_6H_4.\ \overset{1}{1}\ \ \overset{3}{3}$
Paraxylol, $C_6H_4.\ \overset{1}{1}\ \ \overset{4}{4}$

3. Isomerien C_8H_{10}.

Äthylbenzol, $C_6H_5\ C_2H_5$,
Xylol (Para), $C_6H_4.(CH_3)_2$.

4. Isomerien C_9H_{12}.

Propylbenzol (N. & J.), $C_6H_5.C_3H_7$,
Pseudocumol, $C_6H_3.(CH_3)_3$.

5. Isomerien $C_{10}H_{14}$.

Isobutylbenzol, $C_6H_5.C_4H_9$,
Cymol, $C_6H_4(CH_3.C_3H_7)$.

γ. Isologe Verbindungen.

1. Verbindungen mit 6 *C*.

Benzol, C_6H_6,
Hexylen, C_6H_{12},
Hexan, C_6H_{14}.

2. Verbindungen mit 8 *C*.

Xylol, C_8H_{10},
Äthylbenzol, C_8H_{10},
Oktan, C_8H_{18}.

3. Verbindungen mit 10 *C*.

Cymol, $C_{10}H_{14}$,
Isobutylbenzol, $C_{10}H_{14}$,
Dekan, $C_{10}H_{22}$.

Zwischen den einzelnen Gliedern homologer Reihen bestehen physikalische Gesetzmässigkeiten, desgleichen zwischen anderen chemisch verwandten Körpern.

In Fig. 3 seien C', C'', C''' die Dampfdruckkurven aufeinanderfolgender Glieder einer homologen Reihe. — p_4p_4, p_3p_3 etc. sind Gerade gleichen Druckes, so zwar, dass die Abstände gleich sind, d. h. es ist:

$$p_4 - p_3 = p_3 - p_2 = p_2 - p_1.$$

Ot_1', Ot_2' etc. oder einfach t_1', t_2' etc. etc. sind die zugehörigen Siedetemperaturen der ersten Kurve etc. Die weiteren Bezeichnungen ergeben sich aus der Figur.

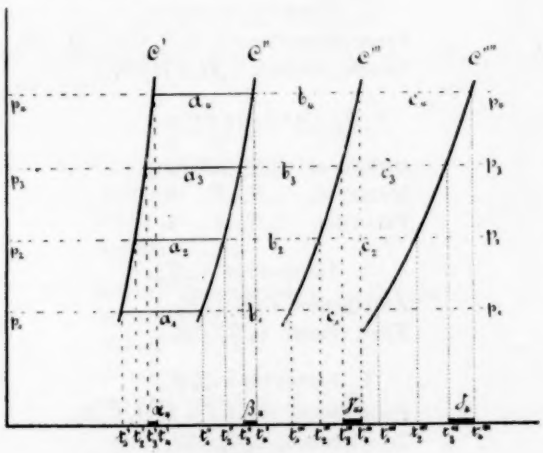


Fig. 3.

Es sind nun zwei Gesetze aufgestellt worden, denen homologische Substanzen gehorchen sollen.

1. Das Daltonsche Gesetz. Es besagt, kurz ausgedrückt, dass:

$$\text{I.}\quad \begin{cases} a_4 = a_3 = a_2 \ldots\ldots \\ b_4 = b_3 = b_2 \ldots\ldots \\ c_4 = c_3 = c_2 \ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

bezeichnen wir $t_4' - t_3' = \alpha$ etc., so folgt hieraus:

$$\begin{aligned} \alpha_4 &= t_4' - t_3' = t_4'' - t_3'' = \beta_4, \\ \alpha_3 &= t_3' - t_2' = t_3'' - t_2'' = \beta_3, \\ \alpha_2 &= t_2' - t_1' = t_2'' - t_1'' = \beta_2, \end{aligned}$$

ebenso:

$$\begin{aligned} \gamma_4 &= t_4''' - t_3''' = t_4'' - t_3'' = \beta_4, \\ \gamma_3 &= t_3''' - t_2''' = t_3'' - t_2'' = \beta_3, \\ \gamma_2 &= t_2''' - t_1''' = t_2'' - t_1'' = \beta_2, \end{aligned}$$

somit:

$$\text{Ia.}\quad \begin{cases} \alpha_4 = \beta_4 = \gamma_4 = \ldots\ldots \\ \alpha_3 = \beta_3 = \gamma_3 = \ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Das Daltonsche Gesetz sagt also nichts anderes, als dass die einzelnen Kurven durch Verschiebung längs der Temperaturaxe zur vollständigen Deckung gebracht werden können. Decken sich die Kurven nicht, so gilt das Gesetz auch nicht.

2. Das Koppsche Gesetz. Dieses besagt nur, dass:

$$\text{II.}\quad \begin{cases} a_4 = b_4 = c_4 = \ldots\ldots \\ a_3 = b_3 = c_3 = \ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

daraus folgt, wie leicht ersichtlich:

$$\begin{aligned} \alpha_4 &= a_4, & \alpha_3 &= a_3, \\ \beta_4 &= a_4 + (a_4 - a_3), & \beta_3 &= a_3 + (a_3 - a_2), \\ \gamma_4 &= a_4 + 2(a_4 - a_3), & \gamma_3 &= a_3 + 2(a_3 - a_2), \\ \delta_4 &= a_4 + 3(a_4 - a_3), & \delta_3 &= a_3 + 3(a_3 - a_2). \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & & \ldots\ldots\ldots\ldots & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= a_2, \\ \beta_2 &= a_2 + (a_2 - a_1), \\ \gamma_2 &= a_2 + 2(a_2 - a_1), \\ \delta_2 &= a_2 + 3(a_2 - a_1). \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \end{aligned}$$

Diese α, β, γ, ... gleichen Indexes bilden also arithmetische Reihen. — Statt der Differenzen $(a_4 - a_3)$ etc. können wir auch $(b_4 - b_3)$ ... etc. setzen.

Diese Relationen heissen das Winkelmannsche Gesetz; es ist nur

eine andere Ausdrucksweise des Koppschen Gesetzes; nach Wüllner[1]) eine handlichere Form zur Prüfung der Verhältnisse an Stelle der obigen Gleichungen II. — Dies ist jedoch ein verhängnisvoller Irrtum, der in manche Lehrbücher mit herübergenommen worden ist. Ich behaupte: Die Thatsache, dass die Grössen α_n, β_n, γ_n . . . arithmetische Reihen bilden, ist noch kein Beweis für das Koppsche Gesetz, denn dadurch ist keineswegs bewiesen, dass:

$$a_4 = b_4 = c_4 \ldots .$$

und: $$a_3 = b_3 = c_3 \ldots .$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

vielmehr resultieren dieselben Winkelmannschen Beziehungen auch, wenn z. B. die b um denselben Betrag grösser oder kleiner wären als die entsprechenden a, denn es figurieren die Differenzen $(a_n - a_{n-1})$ oder $(b_n - b_{n-1})$.

Durch das Vorhandensein solcher arithmetischer Reihen wird also nicht bewiesen, dass das Koppsche Gesetz gilt, sondern nur, dass das Daltonsche Gesetz nicht gilt.

Zur Prüfung müssen wir also bei den Gleichungen II bleiben.

Werden die Differenzen $(a_4 - a_3)$ etc. gleich Null, d. h.:

$$a_4 = a_3 = a_2 = \ldots .$$
$$b_4 = b_3 = b_2 = \ldots .$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

also auch: $$\alpha_4 = \beta_4 = \gamma_4 = \ldots .$$
$$\alpha_3 = \beta_3 = \gamma_3 = \ldots .$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

dann gilt offenbar das Daltonsche Gesetz.

Wenn aber Wüllner[1]) sagt: „Das Daltonsche Gesetz ist nur ein Spezialfall des Koppschen Gesetzes", so muss ich auch dem widersprechen. — Denn damit das Daltonsche Gesetz gelte, ist keineswegs erforderlich, dass:

$$a_4 = b_4 = c_4 = \ldots .$$
$$a_3 = b_3 = c_3 = \ldots .$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

es ist nur nötig, dass die a unter sich und die b unter sich gleich sind.

Beide erwähnten Gesetze sind jedoch Spezialfälle höherer Gesetze!

Dies erkennt man sofort, wenn man beachtet, dass das Daltonsche Gesetz von den denkbar möglichen gesetzmässigen Beziehungen

[1]) Experimentalphysik III, 696. 695.

zwischen den Grössen a_1, a_2, a_3 . . . (oder b_1, b_2, b_3 . . .) nur die eine giebt: nämlich dass sie unter sich gleich sind, ferner, dass in gleicher Weise das Koppsche Gesetz von den Grössen a_1, b_1, c_1 . . . (oder a_2, b_2, c_2 . . .) nur sagt, dass sie unter sich gleich sind.

Im allgemeinen sind nun die Grössen a, sowie die Grössen b etc. unter sich und voneinander verschieden, und die Kurven werden sich nicht decken.

Aber es scheinen doch Gesetzmässigkeiten unter ihnen zu herrschen.

Eine solche Gesetzmässigkeit zeigt sich zunächst darin, dass die Kurven der in Gruppen zu betrachtenden Substanzen (siehe die Fig. 4) entweder nur divergieren oder nur konvergieren, wenn die entsprechenden Endpunkte aufeinandergeschoben werden.

Mit anderen Worten:

$$\text{III.} \left\{ \begin{array}{l} a_1,\ a_2,\ a_3 \ldots\ldots \\ b_1,\ b_2,\ b_3 \ldots\ldots \\ c_1,\ c_2,\ c_3 \ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \right.$$

nehmen, jede horizontale Reihe für sich betrachtet, nur ab oder nur zu.

Über die Grössen in vertikaler Reihe: a_1, b_1, c_1 . . . kann von vornherein nichts gesagt werden.

Wir untersuchen im Folgenden, ob zwischen den Grössen horizontaler Reihen obigen Schemas Gesetzmässigkeiten walten, und ebenso, ob die Grössen vertikaler Reihen in Beziehung zu einander stehen.

Prüfen wir die Verhältnisse der einzelnen Gruppen!

Gruppe a_{I}.

Beim Verschieben der Kurven decken sich zuerst die unteren Endpunkte (Fig. 4); die Kurven divergieren; das Daltonsche Gesetz gilt nicht. Näheren Aufschluss giebt die Tabelle auf Seite 270.

Wir sehen: die a nehmen ab, ebenso die b; d. h. mit dem Druck nehmen die durch Eintritt von $2\,CH_2$ erzeugten Siedetemperaturerhöhungen langsam ab. — Für alle Drucke ist $a > b$. — Was für die Siedetemperaturerhöhungen für je $2\,CH_2$ bei normalem Druck (760 mm) gilt, gilt qualitativ auch für alle anderen Drucke.

Bilden wir die Differenzen der a, so sehen wir, dass diese Differenzen mit fallendem Druck immer stärker zunehmen. Graphisch aufgezeichnet erkennen wir, dass sie eine rechtwinkelige oder gleichseitige Hyperbel bilden. Der Mittelpunkt dieser Hyperbel fällt nicht mit dem Nullpunkt der Koordinaten zusammen. — Bei solchen Hyperbeln ist

Tabelle der Siedetemperaturen:

	800	Diff.	750	Diff.	700	Diff.	650	Diff.	600	Diff.	550	Diff.
Hexan, C_6H_{14}	70·2	$\alpha = 2{\cdot}1$	68·1	2·2	65·9	2·3	63·6	2·4	61·2	2·6	58·6	2·8
	$\alpha = 56{\cdot}0$		55·7		55·5		55·2		54·7		54·3	
Oktan, C_8H_{18}	126·2	$\beta = 2{\cdot}4$	123·8	2·4	121·4	2·6	118·8	2·9	115·9	3·0	112·9	3·2
	$\beta = 34{\cdot}4$		34·3		34·1		34·0		34·0		33·9	
Dekan, $C_{10}H_{22}$	160·6	$\gamma = 2{\cdot}5$	158·1	2·6	155·5	2·7	152·8	2·9	149·9	3·1	146·8	3·4

500	Diff.	450	Diff.	400	Diff.	350	Diff.	300	Diff.	250	Diff.
55·8	3·0	52·8	3·4	49·4	3·6	45·8	4·1	41·7	4·6	37·1	5·6
53·9		53·4		53·0		52·4		51·8		51·0	
109·7	3·5	106·2	3·8	102·4	4·2	98·2	4·7	93·5	5·4	88·1	6·4
33·7		33·5		33·3		33·1		32·7		32·3	
143·4	3·7	139·7	4·0	135·7	4·4	131·3	5·1	126·2	5·8	120·4	6·9

200	Diff.	150	Diff.	100	Diff.	50
31·5	6·9	24·6	9·0	15·6	14·1	1·5
50·2		49·2		47·8		45·5
81·7	7·9	73·8	10·4	63·4	16·4	47·0
31·8		31·2		30·3		29·0
113·5	8·5	105·0	11·3	93·7	17·7	76·0

das Produkt der beiden Koordinaten eines Punktes konstant. — Diese Koordinaten sind von den eingezeichneten Differenzen der a und vom entsprechenden Druck um konstante Beträge verschieden (Koordinaten des Mittelpunktes der Hyperbeln im System der Zeichnung). Wir können somit setzen:

$$(a_{800} - a_{750} + c')(800 + c'') = (a_{750} - a_{700} + c')(750 + c'') \ldots = C,$$

c', c'' und c sind drei Konstante, die aus der Zeichnung der Hyperbeln entnommen werden können.

Sind diese Konstanten bekannt und ausserdem eines der a, so können alle anderen a berechnet werden. Sind dann die Siedetemperaturen eines der beiden Körper (Hexan oder Oktan) bekannt, so kann für irgend einen Druck die zugehörige Temperatur des zweiten berechnet werden.

In gleicher Weise finden wir, dass die Differenzen der b eine ähnliche Hyperbel ergeben; es gilt für sie dasselbe Gesetz, aber mit anderen Konstanten.

Die Temperaturerhöhungen pro $2\,CH_2$ für je zwei benachbarte Homologe bei gleichem Druck, z. B. die Grössen $a_{800} = 56{\cdot}0^0$ und $b_{800} = 34{\cdot}4^0$ sind offenbar nicht konstant, sondern sie nehmen mit der Zunahme des Molekulargewichtes ab. Die b sind sämtlich kleiner als die entsprechen-

den „gleichdrucklichen“ a, d. h. das Koppsche Gesetz gilt bei keinem Druck!

Die Siedetemperaturerhöhungen pro $2\,CH_2$ werden kleiner, je zusammengesetzter das Molekül bereits ist (bei jedem Druck!).

Für $1\,CH_3$ werden die Temperaturerhöhungen nicht die Hälfte derjenigen für $2\,CH_3$ sein; also hier bei 800 mm nicht $28{\cdot}0^0 - 28{\cdot}0^0 - 17{\cdot}2^0$, sondern die Erhöhungen werden nahezu um gleiche Beträge voneinander verschieden sein, d. h. $30{\cdot}7^0 - 25{\cdot}3^0 - 19{\cdot}9^0 - 14{\cdot}5^0$.

Vergleichen wir die a mit den b, so finden wir, dass ihre Differenzen eine arithmetische Reihe bilden, deren Glieder mit dem Druck abnehmen: Die Differenz der Reihe ist $0{\cdot}30^0$ pro 50 mm Druckzunahme. Darnach ist also:

		beob.	Diff.
$a_{800} - b_{800} = 21{\cdot}9$	$= 21{\cdot}9$	21·6	+ 0·3
$a_{750} - b_{750} = 21{\cdot}9 -$	$1 \times 0{\cdot}3 = 21{\cdot}6$	21·4	+ 0·2
$a_{700} - b_{700} = 21{\cdot}9 -$	$2 \times 0{\cdot}3 = 21{\cdot}3$	21·4	− 0·1
$a_{650} - b_{650} = 21{\cdot}9 -$	$3 \times 0{\cdot}3 = 21{\cdot}0$	21·2	− 0·2
. . . . .		. . . .	. . . .
$a_{100} - b_{100} = 20{\cdot}9 - 14 \times 0{\cdot}3 = 17{\cdot}7$		17·5	+ 0·2

Ist also eine der Differenzen $a - b$ richtig angegeben, so lassen sich alle anderen daraus berechnen.

Kennt man also die a, und ist z. B. b_{800} bekannt, so können alle anderen b berechnet werden.

Mit dem oben gefundenen zusammen können wir also sagen:

Sind die Siedetemperaturen eines Gliedes einer homologen Reihe bekannt, ausserdem die Siedetemperaturerhöhung der anderen Glieder für irgend einen Druck, so können sämtliche Siedetemperaturen der anderen Glieder berechnet werden.

Gruppe a_{II}.

Die Kurven dieser Gruppe von Substanzen divergieren (Fig. 4). Das Daltonsche Gesetz gilt nicht.

Aus untenstehender Tabelle sehen wir: die Grössen a sowohl wie die Grössen b und c nehmen mit fallendem Druck ab; bei allen drei Reihen bilden die Differenzen gleichseitige Hyperbeln.

Die Differenzen $(a - b)$ bilden wieder eine arithmetische Reihe; sie nimmt zu mit abnehmendem Druck. Die Differenz $= 0{\cdot}40^0$. Ebenso bilden die Differenzen $(b - c)$ eine arithmetische Reihe, und zwar eine abnehmende. Die Differenz ist $0{\cdot}57^0$.

Die beiden arithmetischen Reihen der $(a - b)$ und $(b - c)$ laufen entgegengesetzt.

Tabelle der Siedetemperaturen.

	800	Diff.		750	Diff.	700	Diff.	650	Diff.
Benzol, $C_6H_5.H$	81·0	$\alpha = 2{\cdot}0$		79·0	2·2	76·8	2·3	74·5	2·4
	$a = 30{\cdot}0$			29·8		29·6		29·4	
Toluol, $C_6H_5.CH_3$	111·0	$\beta = 2{\cdot}2$		108·8	2·4	106·4	2·5	103·9	2·6
	$b = 25{\cdot}3$			24·5		23·8		23·2	
Äthylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$	136·3	$\gamma = 3{\cdot}0$		133·3	3·1	130·2	3·1	127·1	3·3
	$c = 22{\cdot}2$			22·1		22·3		22·3	
norm. Propylbenzol, $C_6H_5.C_3H_7$	158·5	$\delta = 3{\cdot}1$		155·4	2·9	152·5	3·1	149·4	3·2

600	Diff.	550	Diff.	500	Diff.	450	Diff.	400	Diff.	350	Diff.
72·1	2·6	69·5	2·8	66·7	3·1	63·6	3·3	60·3	3·7	56·6	4·1
29·2		29·0		28·8		28·6		28·3		28·0	
101·3	2·8	98·5	3·0	95·5	3·3	92·2	3·6	88·6	4·0	84·6	4·5
22·5		21·9		21·2		20·7		20·2		19·7	
123·8	3·4	120·4	3·7	116·7	3·8	112·9	4·1	108·8	4·5	104·3	5·0
22·4		22·4		22·4		22·2		22·1		21·9	
146·2	3·4	142·8	3·7	139·1	4·0	135·1	4·2	130·9	4·7	126·2	5·2

300	Diff.	250	Diff.	200	Diff.	150	Diff.	100	Diff.	50
52·5	4·7	47·8	5·7	42·1	6·9	35·2	9·2	26·0	14·2	11·8
27·6		27·2		26·9		26·3		25·6		24·2
80·1	5·1	75·0	6·0	69·0	7·5	61·5	9·8	51·6	15·6	36·0
19·2		18·5		17·7		16·6		15·0		12·8
99·3	5·8	93·5	6·8	86·7	8·6	78·1	11·5	66·6	17·8	48·8
21·7		21·5		21·2		21·0		20·6		18·9
121·0	6·0	115·0	7·1	107·9	8·8	99·1	11·9	87·2	19·5	67·7

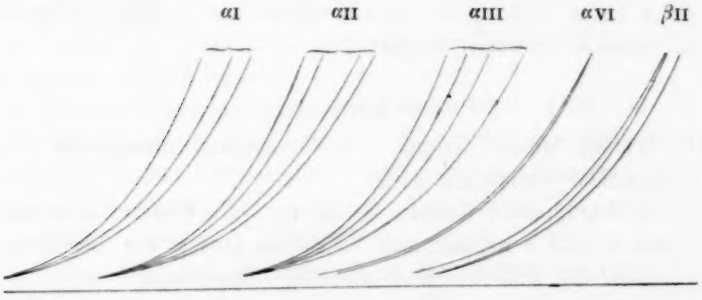


Fig. 4.

Während bei hohem Druck

800 mm bis 600 mm $a > b > c$,

ist später: 600 mm bis 50 mm $a > b < c$,

aber immer ist: $a > c$.

Von 800—600 mm Druck gilt auch hier der Satz, dass die Siedetemperaturerhöhung pro CH_2 um so geringer ist, je zusammengesetzter das Molekül bereits ist. Von 600 mm an abwärts gilt der Satz nicht mehr für Äthylbenzol und *N*-Propylbenzol.

Immer aber sind die Grössen a, b, $c > 0$, d. h. bei jedem Druck erhöht die Addition von CH_2 die Siedetemperatur um einen bestimmten Betrag.

Gruppe a_{III}.

Die Kurven der Methylbenzole divergieren ebenfalls (Fig. 4); sie folgen also nicht dem Daltonschen Gesetz.

Tabelle der Siedetemperaturen:

	800	Diff.	750	Diff.	700	Diff.	650	Diff.
Benzol, C_6H_6	81·0	2·0	79·0	2·2	76·8	2·3	74·5	2·4
	$a = 30·0$		29·8		29·6		29·4	
Toluol, $C_6H_5CH_3$	111·0	2·2	108·8	2·4	106·4	2·5	103·9	2·6
	$b = 29·7$		29·5		29·3		29·1	
Xylol (*m*), $C_6H_4(CH_3)_2$ (1 3)	140·7	2·4	138·3	2·6	135·7	2·7	133·0	2·9
	$c = 30·9$		30·5		30·3		30·0	
Pseudocumol, $C_6H_3(CH_3)_3$ (1 3 4)	171·6	2·8	168·8	2·8	166·0	3·0	163·0	3·3

600	Diff.	550	Diff.	500	Diff.	450	Diff.	400	Diff.	350	Diff.
72·1	2·6	69·5	2·8	66·7	3·1	63·6	3·3	60·3	3·7	56·6	4·1
29·2		29·0		28·8		28·6		28·3		28·0	
101·3	2·8	98·5	3·0	95·5	3·3	92·2	3·6	88·6	4·0	84·6	4·5
28·8		28·5		28·1		27·9		27·6		27·1	
130·1	3·1	127·0	3·4	123·6	3·5	120·1	3·9	116·2	4·5	111·7	4·7
29·6		29·3		29·0		28·5		28·1		27·7	
159·7	3·4	156·3	3·7	152·6	4·0	148·6	4·3	144·3	4·9	139·4	5·4

300	Diff.	250	Diff.	200	Diff.	150	Diff.	100	Diff.	50
52·5	4·7	47·8	5·7	42·1	6·9	35·2	9·2	26·0	14·2	11·8
27·6		27·2		26·9		26·3		25·6		25·2
80·1	5·1	75·0	6·0	69·0	7·5	61·5	9·8	51·6	15·6	36·0
26·9		26·4		25·9		25·4		24·7		23·7
107·0	5·6	101·4	6·5	94·9	8·0	86·9	10·6	76·3	16·6	59·7
27·0		26·3		25·4		24·0		21·9		17·5
134·0	6·3	127·7	7·4	120·3	9·4	110·9	12·7	98·2	21·0	77·2

Die Grössen a, b, c werden mit fallendem Druck kleiner. Wie in den vorigen Fällen bilden ihre jeweiligen Differenzen Hyperbeln.

Bezüglich der vertikalen Reihen sehen wir, dass stets:

	von 800 mm bis 300 mm	$a > b < c$
	von 300 mm abwärts	$a > b > c$,
ferner:	von 800 mm bis 450 mm	$a < c$
	von 450 mm abwärts	$a > c$.

Die Reihen der Differenzen $(a - b)$ und $(b - c)$ bilden arithmet. Reihen, sie nehmen mit fallendem Druck zu; ihre Differenzen sind 0·04°, bezw. 0·07°, also recht klein.

Für die Methylbenzole gilt der Satz nicht, dass die Siedetemperaturerhöhungen mit steigendem Molekulargewicht abnehmen. Die a, b, c gleichen Druckes sind nahezu gleich gross bis hinunter zum Druck von etwa 150 mm. — Hier bringt jedes CH_2 fast genau dieselbe Temperaturerhöhung hervor; allerdings ist diese Erhöhung bei höheren Drucken grösser als bei niederen Drucken.

Die einzelnen H des Benzols sind also nahezu gleichwertig. Wenn ein H desselben durch CH_3 ersetzt wird, so wird die Siedetemperatur um denselben Betrag erhöht, gleichgültig, wie viele der H bereits durch CH_3 ersetzt worden waren.

Gruppe $\alpha_{IV} + \alpha_V$.

Hier betrachten wir zwei Paare von Benzolderivaten, die durch Hinzutreten von Methyl in die Parastellung entstanden sind.

Tabelle der Siedetemperaturen.

	800	Diff.	750	Diff.	700	Diff.	650	Diff.
Toluol, $C_6H_5.CH_3$	111·0	2·2	108·1	2·4	106·4	2·5	103·9	2·6
IV. $a = 29·1$			28·7		28·3		27·7	
Paraxylol, $C_6H_4.(CH_3.CH_3)$	140·1	2·6	137·5	2·8	137·7	3·1	131·6	3·2
IsopropylBenzol, $C_6H_5\,C_3H_7$	156·7	2·5	154·2	2·9	151·3	3·1	148·2	3·3
V. $a' = 20·5$			20·3		20·3		20·5	
Cymol, $C_6H_4.(C_3H_7.CH_3)$	177·2	2·7	174·5	2·9	171·6	2·9	168·7	3·2

600	Diff.	550	Diff.	500	Diff.	450	Diff.	400	Diff.	350	Diff.
101·3	2·8	98·5	3·0	95·5	3·3	92·2	3·6	88·6	4·0	84·6	4·5
27·1		26·5		25·9		25·4		24·7		24·1	
128·4	3·4	125·0	3·6	121·4	3·8	117·6	4·3	113·3	4·6	103·7	5·3
144·9	3·4	141·5	3·9	137·6	4·0	133·6	4·3	129·3	4·9	124.4	5·5
20·6		20·7		21·0		21·0		21·0		20·8	
165·5	3·3	162·2	3·6	158·6	4·0	154·6	4·3	150·3	5·1	145·2	5·8

300	Diff.	250	Diff.	200	Diff.	150	Diff.	100
80·1	5·1	75·0	6·0	69·0	7·5	61·5	9·8	51·6
23·3		22·4		21·4		20·2		18·2
103·4	6·0	97·4	7·0	90·4	8·7	81·7	11·8	69·8
118·9	6·2	112·7	7·6	105·1	9·2	95·9	12·7	83·2
20·5		20·2		20·2		20·2		20·3
139·4	6·5	132·9	7·6	125·3	9·2	116·1	12·6	103·5

Die Grössen a nehmen ab; im ganzen um ca. 11°; ihre Differenzen bilden eine Hyperbel.

Anders die Temperaturerhöhungen a' beim zweiten Paar. Abgesehen von geringen Schwankungen sind diese konstant; bei jedem Druck bringt der Eintritt von CH_2 dieselbe Temperaturerhöhung hervor. Die Differenzen der a' sind Null, bilden also eine Hyperbel, deren Scheitelabstand sehr klein ist.

Die Differenzen $(a - a')$ bilden eine abnehmende arithmet. Reihe, deren Differenz 0·64° beträgt.

Bezeichnung a', weil nicht dieselbe homologe Reihe.

Hier trifft wieder der Satz zu, dass die Siedetemperaturerhöhung pro CH_2 geringer wird, je höher das Molekulargewicht bereits ist; denn bei allen Drucken bis zu 150 mm ist stets $a > a'$.

Im zweiten Fall ist die Temperaturerhöhung geringer, weil bereits eine höhere Seitenkette vorhanden war, bevor ein neues Methyl ein H ersetzte.

Auffallend aber ist es doch, dass die a' bei jedem Druck gleich gross sind.

Gruppe a_{VI}.

Die beiden homologen Substanzen dieser Gruppe zeigen etwas andere Verhältnisse. Die beiden Kurven divergieren nicht, sondern sie konvergieren (Figur 4). Auch hier gilt das Daltonsche Gesetz nicht. (Ich will nicht unerwähnt lassen, dass die beiden Kurven sich bei Verschiebung längs der Druckaxe zur Deckung bringen lassen. Da aber keine weiteren Fälle solcher Deckung auftreten, so will ich die Konsequenzen daraus jetzt nicht ziehen.)

	800	Diff.	750	Diff.	700	Diff.	650	Diff.
Isopropylbenzol, $C_6H_5.CH(CH_3)_2$	156·7	2·5	154·2	2·9	151·3	3·1	148·2	3·3
$a =$	12·5		12·6		12·9		13·1	
Isobutylbenzol, $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3)_2$	169·2	2·4	166·8	2·6	164·2	2·9	161·3	3·0

600	Diff.	550	Diff.	500	Diff.	450	Diff.	400	Diff.	350	Diff.
144·9	3·4	141·5	3·9	137·6	4·0	133·6	4·3	129·3	4·9	124·4	5·5
13·4		13·6		14·0		14·0		14·1		14·2	
158·3	3·2	155·1	3·5	151·6	4·0	147·6	4·2	143·4	4·8	138·6	5·2

300	Diff.	250	Diff.	200	Diff.	150	Diff.	100	Diff.	50
118·9	6·2	112·7	7·6	105·1	9·2	95·9	12·7	83·2	20·6	62·6
14·5		14·4		14·9		15·0		15·5		16·4
133·4	6·3	127·1	7·1	120·0	9·1	110·9	12·2	98·7	19·7	79·0

Die durch CH_2 = Eintritt erzielte Temperaturerhöhung ist in anbetracht des hohen Molekulargewichtes nicht gross; es ist hier eben ein H der Seitenkette durch CH_3 ersetzt worden.

Nun nimmt die Erhöhung a nicht ab, möglicherweise weil diese beiden Benzole doch nicht streng homolog sind, wenngleich Isopropan und Isobutan es sind. Vielmehr nehmen die a zu, und zwar arithmetisch mit der Differenz 0·22°; d. h. die Differenzen der a bilden eine gerade Linie. (Also eine Hyperbel mit kleinem Scheitelabstand!)

Die durch Eintritt von CH_2 erzeugte Siedetemperaturerhöhung ist grösser bei niederen Drucken als bei hohen Drucken. Diese Erhöhung nimmt bei höheren Drucken nur langsam ab, nähert sich einem konstanten Werte.

Gruppe α_{VII} und α_{VIII}.

Hier betrachten wir zwei Parallelfälle von Homologie, bei welchen Methyl durch Isopropyl ersetzt wird, oder anders aufgefasst; in welchen zwei H einer seitlichen Methylgruppe durch zwei weitere CH_3 ersetzt werden.

	800	Diff.	750	Diff.	700	Diff.	650	Diff.
Toluol, $C_6H_5.CH_3$	111·0	2·2	108·8	2·4	106·4	2·5	103·9	2·6
$a =$	45·7		45·4		44·9		44·3	
Isopropylbenzol, $C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	156·7	2·5	154·2	2·9	151·3	3·1	148·2	3·3
Paraxylol, $C_6H_4.(\overset{1}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3)$	140·1	2·6	137·5	2·8	134·7	3·1	131·6	3·2
$a' =$	37·1		37·0		36·9		37·1	
Cymol, $C_6H_4.\left(\overset{1}{C}H_3\,\overset{4}{C}H<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)$	177·2	2·7	174·5	2·9	171·6	2·9	168·7	3·2

600	Diff.	550	Diff.	500	Diff.	450	Diff.	400	Diff.	350	Diff.
101·3	2·8	98·5	3·0	95·5	3·3	92·2	3·6	88·6	4·0	84·6	4·5
43·6		43·0		42·1		41·4		40·7		39·8	
144·9	3·4	141·5	3·9	137·6	4·0	133·6	4·3	129·3	4·9	124·4	5·5
128·4	3·4	125·0	3·6	121·4	3·8	117·6	4·3	113·3	4·6	108·7	5·3
37·1		37·2		37·2		37·0		37·0		36·5	
165·5	3·3	162·2	3·6	158·6	4·0	154·6	4·3	150·3	5·1	145·2	5·8

300	Diff.	250	Diff.	200	Diff.	150	Diff.	100
80·1	5·1	75·0	6·0	69·0	7·5	61·5	9·8	51·6
38·8		37·7		36·1		34·4		31·6
118·9	6·2	112·7	7·6	105·1	9·2	95·9	12·7	83·2
103·4	6·0	97·4	7·0	90·4	8·7	81·7	11·9	69·8
36·0		35·5		34·9		34·4		33·7
139·4	6·5	132·9	7·6	125·3	9·2	116·1	12·6	103·5

Sowohl die a, als auch die a' nehmen mit dem Druck ab; die Differenzen der a und der a' bilden Hyperbeln.

Die $a-a'$ bilden eine arithmetische Reihe, deren Differenz 0·66°. Während diese Differenz bei 800 mm Druck 8·6° beträgt, ist sie bei 150 mm Null; bis zu diesem Druck ist immer $a > a'$; d. h. die durch Ersetzung von Methyl durch Isopropyl, bezw. durch Eintritt von $2CH_2$ erzeugte Temperaturerhöhung ist bei allen Drucken (oberhalb 150 mm) um so kleiner, je höher das Molekulargewicht ist. Bei kleinen Drucken jedoch ist die Erhöhung dieselbe, gleichgültig ob das Molekül weniger oder mehr zusammengesetzt ist.

Aus den pro $2CH_2$ erzeugten Temperaturerhöhungen können wir die Anteile für das erste und zweite CH_2 nach Analogie ähnlicher Fälle (siehe α_{II}), sicherlich ohne grossen Fehler, wie folgt erhalten:

$$a_{800} = 45{\cdot}7^0 = 25{\cdot}3^0 + 20{\cdot}4^0,$$

so dass beim ersten Paare (VII) für den Druck 800 mm:

die Siedetemperaturerhöhung für das erste CH_2 25·3°,
„ „ „ „ zweite CH_2 20·4°,

und beim zweiten Paare (VIII) für den Druck 800 mm:

die Siedetemperaturerhöhung für das erste CH_2 21·3°,
„ „ „ „ zweite CH_2 15·8°.

Durch Vergleich mit α_{II} sind die Anteile der einzelnen CH_2 bei 150 mm Druck beim ersten Paare gleich, etwa 17°; demnach auch beim zweiten Paare etwa 17°. Es bestätigt sich somit das am Kopf dieser Seite für $2CH_2$ Gesagte auch für die einzelnen CH_2.

Für den einen Druck von 150 mm besteht demnach das Koppsche Gesetz bei diesen beiden Paaren angenähert.

Bevor wir die erhaltenen Resultate zusammenfassen, soll noch bemerkt werden, dass wenn wir die Winkelmannschen Beziehungen als richtig angesehen und in den drei ersten Fällen darnach Schlüsse gezogen hätten, dann hätten wir gefunden, dass die drei Gruppen (α_I, α_{II} und α_{III}) dem Koppschen Gesetze folgen; denn die Differenzen α, β, γ (die Siedetemperaturdifferenzen der aufeinanderfolgenden Drucke) folgen thatsächlich, wie man sieht, arithmetischen Reihen; die Abweichungen sind gering.

Aber selbst die Gruppe $\alpha_{\simeq I}$ folgt diesem Gesetze nur angenähert; denn obwohl die Differenzen $(a-b)$ und $(b-c)$ sehr klein sind, zeigen sie doch einen regelmässigen Verlauf.

In folgendem Schema führen wir den Verlauf der Temperaturerhöhungen der acht Gruppen zusammen vor.

Aus den drei Kolonnen 2, 3 und 4 ergiebt sich:

1. Satz:

Die Differenz der Siedetemperaturen gleichen Druckes irgend zweier Glieder einer homologen Reihe nimmt mit dem Druck zu.

Oder:

Die durch Eintritt einer Methylgruppe erzeugte Siedetemperaturerhöhung ist bei höheren Drucken grösser als bei niederen.

Die einzige Ausnahme hiervon bildet die Gruppe α_{VI}: Isopropylbenzol und Isobutylbenzol.

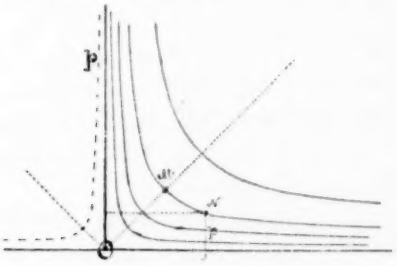


Fig. 5.

Die drei weiteren Kolonnen 5, 6 und 7 zeigen, dass in allen Fällen die Differenzen der a, bezw. der b, bezw. c gleichseitige Hyperbeln bilden. — Die nebenstehende Figur 5 giebt einige dieser Hyperbeln.

Sind p und t die laufenden Koordinaten einer solchen Hyperbel, so ist bekanntlich:

$$p \,.\, t = \text{konst.}$$

Ist der Scheitelabstand $OM = a$, dann ist:

$$p \,.\, t = \frac{a^2}{2}.$$

Jede dieser Hyperbeln ist bestimmt, wenn ihr Scheitelabstand gegeben ist.

Wie schon bemerkt, fällt der Anfangspunkt 0 im allgemeinen nicht mit dem Nullpunkt des Druckes und der Temperaturdifferenzen zusammen, sondern muss erst ermittelt werden. Für jede Hyperbel habe ich die Lage der Anfangspunkte ermittelt. (Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die Scheitelabstände in Centimetern!)

Diese Hyperbeln verlaufen bis nahe an die Mittellinie OM scheinbar geradlinig. Je kleiner der Scheitelabstand OM, je näher kommt dieser geradlinige Teil bis zum Anfangspunkt 0. Grenzfall ist OM = Null, dann besteht die Hyperbel aus zwei zu einander senkrechten Geraden. In diesem Falle sind die Differenzen der a gleich Null, also die a selbst einander gleich. (Siehe Satz 3!)

Die Gleichung $p.\ t = \frac{a^2}{2} =$ konst. sagt aus:

Tabelle 4.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	Mit steigendem Druck nehmen die Grössen			Es bilden die Differenzen:					Verlauf der Temperaturerhöhung gleicher Drucke (von Kurve zu Kurve):
				$a_{800}-a_{750}$ $a_{750}-a_{700}$ etc.	$b_{800}-b_{750}$ $b_{750}-b_{700}$ etc.	$c_{800}-c_{750}$ $c_{750}-c_{700}$ etc.	$a_{800}-b_{800}$ $a_{750}-b_{750}$ etc.	$b_{800}-c_{800}$ $b_{750}-c_{750}$ etc.	
	a	b	c						
Gruppe									
α_{I}	zu	zu	—	Hyperb. (8·0) 300	Hyperb. (5·75) 350	—	Arithm. Reihe $-0{\cdot}30$	—	$a > b$ für alle Drucke
α_{II}	zu	zu	zu	Hyperb. (3·5) 350	Hyperb. (2·7) 300	Hyperb. (2·4) 200	Arithm. Reihe $+0{\cdot}40$	Arithm. Reihe $-0{\cdot}57$	$a > c$ für alle Drucke $a > b < c$ aufw. bei 600 mm $a > b > c$ von 600—800 mm
α_{III}	zu	zu	zu	Hyperb. (4·0) 350	Hyperb. (5·4) 350	Hyperb. (5·0) 350	Arithm. Reihe $+0{\cdot}04$	Arithm. Reihe $+0{\cdot}07$	$a > b$ für alle Drucke $a > c$ bis 450 mm $a < c$ von 450—800 mm $b > c$ bis 300 mm $b < c$ von 300—800 mm
$\alpha_{IV\text{ und }V}$	zu	a' konst.	—	Hyperb. (4·6) 350	Hyperb. (0·1) 150	—	Arithm. Reihe $-0{\cdot}64$	—	$a < a'$ bis 150 mm $a > a'$ von 150—800 mm
α_{VI}	ab	—	—	Hyperb. (2·6) 200	—	—	—	—	———
$\alpha_{VII\text{ und }VIII}$	zu	zu	—	Hyperb. (10·0) 400	Hyperb. (7·2) 400	—	Arithm. Reihe $-0{\cdot}66$	—	$a < a'$ bis 150 mm $a > a'$ von 150—800 mm

2. Satz:

Die Produkte der um einen konstanten Summanden zu vergrössernden Differenzen der Siedetemperaturerhöhungen mit dem um einen anderen konstanten Summanden zu vergrössernden Druck sind sämtlich gleich gross.

Denn diese konstanten Summanden sind die Verschiebungen des Anfangspunktes der Hyperbeln gegenüber dem Nullpunkt des Druckes und der Differenzen der a. Siehe die Gleichung auf S. 270.

Für alle Gruppen gilt somit der Satz:

3. Satz:

Die Dampfspannungskurven zweier homologer Substanzen verlaufen stets so, dass die Differenzen der Siedetemperaturerhöhungen für gleiche Druckzunahmen eine gleichseitige Hyperbel bilden.

Bei der Gruppe a_{I} ist der Scheitelabstand sehr klein. Ist der Scheitelabstand Null, also die a einander gleich, dann gilt das Daltonsche Gesetz, d. h. das Daltonsche Gesetz ist nur ein spezieller Fall des 3. Satzes!

Die Differenzen der a können negativ sein (a_{VI}); die punktierte Kurve in Fig. 5 entspricht diesem Fall.

Eine Strecke weit erscheinen, wie gesagt, die Hyperbeln geradlinig. Die Zahlen 300 etc. im Schema Seite 279 geben an, dass diese Geradlinigkeit vom Druck 800 mm bis zum Druck von 300 mm etc. vorhanden zu sein scheint. Berücksichtigt man also die Daten nicht, welche unterhalb dieses Druckes liegen, so erhält man kein richtiges Bild über den Verlauf der Grössen a, b oder c.

Der 3. Satz sagt auch: Die Differenzen der Siedetemperaturerhöhungen je zweier homologer Substanzen werden immer kleiner mit wachsendem Druck, die Temperaturerhöhungen selbst nähern sich einer konstanten Grösse. Dies giebt den Satz:

4. Satz:

Je höher der Druck, je mehr nähern sich die Homologen dem Daltonschen Gesetze.

Beim Druck 800 mm ist der konstante Wert der Erhöhungen noch nicht erreicht, d. h.:

Unterhalb des Druckes 800 mm gehorchen die betrachteten Substanzen dem Daltonschen Gesetze nicht.

Wir sehen aber weiter, dass die Scheitelabstände von der Kolonne 5 bis 6 und 6 bis 7 mit nur einer einzigen Ausnahme abnehmen, d. h.:

5. Satz:

Die Scheitelabstände werden kleiner, die Hyperbeln nähern sich dem Grenzfall (zwei Gerade) umsomehr, je höher wir in der Reihe der homologen Substanzen steigen.

Aus diesem Satze folgt, dass zwei homologe Substanzen sich umsomehr dem Daltonschen Gesetze nähern, je höher sie in der homologen Reihe stehen, oder: die höheren Glieder einer homologen Reihe gehorchen dem Daltonschen Gesetze besser als die niederen.

Betrachten wir nun die Verhältnisse, wie sie sich zwischen drei Kurven verändern. Wir sehen, dass auch zwischen den durch Eintritt von $1\,CH_2$ und $2\,CH_2$ erzeugten Temperaturerhöhungen gleichen Druckes eine gewisse Gesetzmässigkeit herrscht. — Denn die Differenzen $a - b$ bilden arithmetische Reihen, und zwar durchweg, wie die Kolonnen 8 und 9 besagen. Diese Reihen sind mit Druck fallende (negative Differenzen!) oder steigende (positive Differenzen!), also:

6. Satz:

Die Differenzen je zweier durch Eintritt von CH_2 bei gleichem Druck erzeugten Temperaturerhöhungen homologer Substanzen bilden arithmetische Reihen, die mit dem Druck zunehmen oder abnehmen.

Ein besonderer Fall ist der, dass die Differenz dieser arithmetischen Reihe Null ist, dann sind die $(a - b)$ selbst bei allen Drucken konstant, d. h. die a und b ändern sich mit dem Druck um gleiche Beträge. Ist nun zudem noch $(a - b)$ gleich Null, dann sind die a gleich den b gleichen Druckes; mit anderen Worten, es gilt dann das Koppsche Gesetz.

In keinem Falle haben wir gesehen, dass die Differenz $(a - b)$ gleich Null ist, sondern nur nahezu Null für einen bestimmten Druck.

Bei der Gruppe a_{III} (Methylbenzole) sind die Differenzen der beiden arithmet. Reihen sehr klein und ausserdem die $(a - b)$ und $(b - c)$ auch recht klein. Die Substanzen dieser Gruppe nähern sich in ihrem Verhalten dem Koppschen Gesetze. — Es ist selbstverständlich, dass die Differenzen „Diff." (Seite 273) arithmet. Reihen bilden!

Aus der Kolonne 10 entnehmen wir folgenden

7. Satz:

In allen Fällen, in denen die höheren homologen Glieder entstehen durch Verlängerung oder Verzweigung der Seitenketten des Benzols gilt der Satz, dass die Siedetemperaturerhöhung pro CH_2 umso geringer ist, je grösser das Molekulargewicht bereits ist.

Der Satz gilt auch, wenn der Benzolring überhaupt fehlt.

Der einzige Ausnahmefall ist in a_{II}, wo von 600 mm an abwärts $b < c$.

Ferner finden wir:

8. Satz:

Entstehen die homologen Verbindungen durch Anfügen gleicher Radikale an den Benzolkern, so sind die dadurch erzeugten Siedetemperaturerhöhungen gleichen Druckes nahezu gleich. Sie nehmen ab mit dem Druck.

Die Grössen a, b, c, d (Siedetemperaturerhöhungen) gleichen Druckes von Kurve zu Kurve zeigen im allgemeinen keinen gleichmässigen Verlauf; das ergiebt sich aus dem Schema Kolonne 10. Eine genauere Gesetzmässigkeit ist kaum zu entnehmen. Das erhellt auch aus folgender Tabelle.

Hier sind die Werte der Siedetemperaturerhöhungen für die Vergrösserung des Kohlenstoffskelettes von 6 C auf 7 C, von 7 C auf 8 C etc. beim Druck 800 mm zusammengestellt.

	Siedetemperaturerhöhungen:			
	a $C_6 - C_7$	b $C_7 - C_8$	c $C_8 - C_9$	d $C_9 - C_{10}$
Gruppe α_I	(30·7°	25·3)	(19·9	14·5)
α_{II}	30·0	25·3	22·2	—
α_{III}	30·0	29·7	30·9	—
α_{IV}	—	29·1	—	—
α_V	—	—	—	20·5
α_{VI}	—	—	—	12·5
α_{VII}	—	(25·3	20·4)	—
α_{VIII}	—	—	(21·3	15·8)

Nehmen wir die Gruppen α_{III}, α_{IV} und α_V aus, für welche zunächst der 8. Satz gilt, so sehen wir: es betragen die Temperaturerhöhungen bei 800 mm Druck: für $C_6 - C_7$ etwa 30°, für $C_7 - C_8$ etwa 25°, für $C_8 - C_9$ etwa 20° und für $C_9 - C_{10}$ etwa 15°. Die Abweichungen vom Mittel sind in der Kolonne $c \pm 0{\cdot}9$, in der Kolonne $d \pm 1{\cdot}7$, also bereits erheblich. Immerhin scheint jedes weitere Kohlenstoffatom, von C_6 an, die Siedetemperaturerhöhung um etwa 5° zu erniedrigen.

Zeigt sich nun auch bei 800 mm Druck ein gleichmässiger Verlauf, so verliert sich die Regelmässigkeit umso mehr, je geringer der

Druck wird. — Bilden wir für die Drucke 700, 600 . . . mm eine Tabelle wie obige, und nehmen wir die Mittel der Werte *a*, *b*, *c* und *d*, so erhalten wir schliesslich folgende Tabelle:

Mittelwerte der Temperaturerhöhungen pro CH_2.

Druck	*a* C_6-C_7	*b* C_7-C_8	*c* C_8-C_9	*d* C_9-C_{10}
800	30·2 ± 0·3	25·4 ± 0·1	20·9 ± 0·9	14·3 ± 1·7
700	29·9 ± 0·5	24·6 ± 0·7	20·7 ± 1·3	14·4 ± 1·5
600	29·6 ± 0·4	23·9 ± 1·4	20·6 ± 1·3	15·0 ± 1·0
500	29·0 ± 0·5	23·1 ± 1·9	20·3 ± 2·0	14·8 ± 1·3
400	28·5 ± 0·5	22·4 ± 2·2	19·8 ± 2·1	15·0 ± 1·4
300	27·9 ± 0·5	21·3 ± 2·1	19·4 ± 1·9	14·9 ± 1·3
200	27·1 ± 0·4	20·1 ± 2·6	18·7 ± 2·6	14·4 ± 0·7
100	25·8 ± 0·4	18·0 ± 3·0	17·5 ± 3·4	14·7 ± 1·7

In anbetracht der grossen Schwankungen, die zunehmen, wenn der Druck abnimmt, könnte man leicht geneigt sein, für jeden Druck anzunehmen, die Reihe der *a*, *b*, *c*, *d* sei eine arithmetische, deren Differenzen bei 800 mm etwa 5° und bei 100 mm etwa 4° beträgt. Dies gäbe den Satz (von C_{10} rückwärts gehend!):

Die Siedetemperaturerniedrigung durch Abtretung von 1 CH_2 aus einem Molekül mit 10 *C* beträgt bei allen Drucken 14°; beim Druck 800 mm nimmt die Siedetemperaturerniedrigung für jedes weitere CH_2 um je 5° zu, bei 100 mm Druck dagegen um je 4°; bei Zwischendruck um einen entsprechenden zwischenliegenden Wert. Allein die vorliegenden Untersuchungen lieferten nur wenig Material zu dieser Tabelle. Ausserdem sind (wie in der Tabelle Seite 282 durch Klammern angedeutet ist) bei den Gruppen α_{I}, α_{VII} und α_{VIII} nicht die Erhöhungen für ein CH_2, sondern für je 2 CH_2 gegeben, deren Teilung mit einer gewissen Willkür behaftet ist. Demnach stützt sich diese Tabelle nur auf in dieser Hinsicht unzureichendes Material, und es ist dem daraus entnommenen Satz entsprechender Wert beizulegen.

Über das höhere Gesetz, von dem das Koppsche Gesetz nur ein Spezialfall ist, lässt sich sonach auf Grund unserer Untersuchung nichts Definitives sagen.

β. Isomerien.

I. Strukturisomerien

	760	750	700	650	600	550
Normalpropylbenzol, $C_6H_5.CH_2.CH_2CH_3$	156·0	155·4	152·5	149·4	146·2	142·8
a =	1·3	1·2	1·2	1·2	1·3	1·3
Isopropylbenzol, $C_6H_5.CH(CH_3)_2$	154·7	154·2	151·3	148·2	144·9	141·5

500	450	400	350	300	250	200	150	100	50
139·1	135·1	130·9	126·2	121·0	115·0	107·9	99.1	87·2	67·2
1·5	1·5	1·6	1·8	2·1	2·3	2·8	3·2	4·0	4·6
137·6	133·6	129·3	124·4	118·9	112·7	105·1	95·9	83·2	62·6

Diese beiden Substanzen unterscheiden sich dadurch, dass bei der zweiten die Seitenkette (nicht aber der Benzolkern) weiter verzweigt ist. Für solche gilt die Regel, dass von isomeren Verbindungen diejenige tiefer siedet, deren Kohlenstoffskelett verzweigbar ist; das Sieden unter Normaldruck (760 mm) verstanden. — Die Regel bestätigt sich hier, und zwar auch für alle anderen Drucke unter 760 mm.

Nun sehen wir, dass die Differenzen a mit abnehmendem Druck immer grösser werden oder umgekehrt mit wachsendem Druck abnehmen und sich einem konstanten Wert nähern.

II. Ortsisomerien.

			760	750	700	650	600	550	500
Orthoxylol, $C_6H_4.CH_3.CH_3$	1	2	143·7	143·2	140·6	137·8	134·8	131·7	128·3
			4·9	4·9	4·9	4·8	4·7	4·7	4·7
Metaxylol, C_6H_4.	1	3	138·8	138·3	135·7	133·0	130·1	127·0	123·6
			0·7	0·8	1·0	1·4	1·7	2·0	2·2
Paraxylol, C_6H_4.	1	4	138·1	137·5	134·7	131·6	128·4	125·0	121·4

450	400	350	300	250	200	150	100
124·6	120·6	116·0	110·9	105·1	98·0	89·3	77·6
4·5	4·4	4·3	3·9	3·7	3·1	2·4	1·3
120.1	116·2	111·7	107·0	101·4	94·9	86·9	76·3
2·5	2·9	3·0	3·6	4·0	4·5	5·2	6·5
117·6	113·3	108·7	103·4	97·4	90·4	81·7	69·8

Über solche Ortsisomerien lässt sich nach Graham-Otto eine Regel nicht aufstellen. Diese Tabelle lehrt aber doch:

9. Satz:

Bei Ortsisomerien des Benzols sieden diejenigen am höchsten, bei denen die beiden Substituenten am nächsten bei einander liegen (die symmetrischen haben den niedrigsten Siedepunkt). Wie für den Normaldruck gilt auch dies für alle niedrigeren Drucke.

Wir können auch sagen: Die durch Eintritt eines zweiten CH_3 in Toluol erzeugte Siedetemperaturerhöhung ist umso grösser, je näher die beiden CH_3 bei einander liegen. Folgende Tabelle der Siedetemperaturerhöhungen

		800	750	700	650	600	550	500
I.	Toluol. — Orthoxylol	34·6	34·4	34·2	33·9	33·5	33·2	32·8
II.	„ — Metaxylol	29·7	29·5	29·3	29·1	28·8	28·5	28·1
III.	„ — Paraxylol	29·1	28·7	28·3	27·7	27·1	26·5	25·9

450	400	350	300	250	200	150	100	66
32·4	32·0	31·4	30·8	30·1	29·0	27·8	26·0	23·3
27·9	27·6	27·1	26·9	26·4	25·9	25·4	24·7	23·3
25·4	24·7	24·1	23·3	22·4	21·4	20·2	18·2	16·0

giebt die Verhältnisse noch anschaulicher.

Wir sehen, dass die Siedetemperaturerhöhungen der beiden ersten Xylole mit steigendem Druck zunehmen und sich, nachdem sie beim Druck 66 mm gleich Null geworden, einem konstanten Werte nähern, während die Differenzen der Siedetemperaturen der beiden letzten Xylole mit steigendem Druck abnehmen und (vermutlich) bei etwa 850 mm gleich Null werden, d. h. bei niederem Druck (66 mm) haben Ortho- und Metaxylol gleiche Siedetemperatur und bei hohem Druck (850 mm) Meta- und Paraxylol. — Dies erhellt auch sofort aus der Fig. $4\,\beta_{II}$.

III. Isomerien C_8H_{10},

	760	750	700	650	600	550
Äthylbenzol, $C_6H_5\,C_2H_5$	133·9	133·3	130·1	127·1	123·8	120·4
	4·2	4·2	4·5	4·5	4·6	4·6
Xylol (Para), $C_6H_4(CH_3)_2$	138·1	137·5	134·7	131·6	128·4	125·0

500	450	400	350	300	250	200	150	100
116·7	112·9	108·8	104·3	99·3	93·5	86·7	78·1	66·6
4·7	4·7	4·5	4·4	4·1	3·9	3·7	3·6	3·2
121·4	117·6	113·3	108·7	103·4	97·4	90·4	81·7	69·8

Zum Vergleich haben wir das Paraxylol als das mit den tiefsten Siedetemperaturen gewählt. — Wir sehen: Bei allen Drucken haben die Xylole höhere Siedetemperatur als das Äthylbenzol. Es bestätigt sich somit die Regel: „Isomere aromatische Kohlenwasserstoffe sieden umso höher, je grösser die Zahl der Seitenketten ist", auch für die Drucke unter 760 mm. Die Anhäufung von Methylgruppen erhöht die Siedetemperatur aller Drucke.

Stellen wir uns vor, dass das Xylol aus dem Äthylbenzol über Toluol entstanden sei, so ergeben sich die Temperaturerhöhungen aus α_{II} und α_{III} wie folgt:

aus α_{II}: Toluol siedet niedriger als Äthylbenzol um $24{\cdot}5^{\circ}_{750}$ bis $15{\cdot}0^{\circ}_{100}$
aus α_{III}: Paraxylol siedet höher als Toluol um $28{\cdot}7^{\circ}_{750}$ bis $18{\cdot}2^{\circ}_{100}$

somit siedet Paraxylol höher als Äthylbenzol um $28{\cdot}7-24{\cdot}5 = 4{\cdot}2^{\circ}_{750}$ bis $18{\cdot}2-15{\cdot}0 = 3{\cdot}2^{\circ}_{100}$.

IV. Isomerien C_9H_{12}.

Wir haben folgende drei: *N*-Propylbenzol, Isopropylbenzol und Pseudocumol.

Die beiden ersten haben wir bereits verglichen. Beim Isopropylbenzol ist die einzig vorhandene Seitenkette verzweigter, deshalb sind seine Siedetemperaturen niedriger als die des Normalpropylbenzols. Beim Pseudocumol dagegen trägt der Benzolkern drei Zweige, deshalb ist der Siedepunkt derselben höher als bei *N*-Propylbenzol und also noch höher als beim Isopropylbenzol. Dies gilt für alle Drucke, wie folgende Tabelle zeigt:

	760	750	700	650	600	550
norm. Propylbenzol, $C_6H_5.C_3H_7$	156·0	155·4	152·5	149·4	146·2	142·8
	13·5	13·4	13·5	13·6	13·5	13·5
Pseudocumol, $C_6H_3.(CH_3)_3$	169·5	168·8	166·0	163·0	159·7	156·3

500	450	400	350	300	250	200	150	100	50
139·1	135·1	130·9	126·2	121·0	115·0	107·9	99·1	87·2	67·2
13·5	13·5	13·4	13·2	13·0	12·7	12·4	11·8	11·0	10·0
152·6	148·6	144·3	139·4	134·0	127·7	120·3	110·9	98·2	77·2

Wir sehen, die Differenzen der Siedetemperaturen nehmen mit dem Druck zu und scheinen ihr Maximum beim Druck 450 mm erreicht zu haben. — Wie vorhin könnten wir die Temperaturdifferenzen aus α_{II} und α_{III} entnehmen, indem wir das Toluol als Ausgangssubstanz genommen hätten.

V. Isomerien $C_{10}H_{14}$.

Die beiden untersuchten $C_{10}H_{14}$ sind das Isobutylbenzol und das Cymol. Das erste ist ein Benzol mit einer einfach verzweigten Seitenkette; das zweite hat ausser einer einfach verzweigten Seitenkette noch eine zweite Seitenkette, deshalb musste es höher sieden.

Da beim Cymol die Seitenkette ein CH_2 weniger hat, so müsste der Siedepunkt nach α_{VI} um 12·6° bis 15·5° niedriger sein; weil es aber noch ein CH_3 in der Seitenstellung 1 : 4 hat, so müsste es nach α_V um 20·6° höher sieden, also zusammen um $20{\cdot}6 - 12{\cdot}6 = 8{\cdot}0^0{}_{800}$ bis $20{\cdot}6 - 15{\cdot}5 = 5{\cdot}1^0{}_{100}$ höher als Isobutylbenzol sieden. — Folgende Tabelle beweist die Richtigkeit der Überlegung!

	800	760	750	700	650	550
Isobutylbenzol, $C_6H_5.CH_2\,CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$	169·2	167·4	166·9	164·2	161·3	155·1
	8·0	7·6	7·6	7·4	7·4	7·1
Cymol, $C_6H_4.CH_3.CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$	177·2	175·0	174·5	171·6	168·7	162·2

500	450	400	350	300	250	200	150	100
151·6	147·6	143·4	138·6	133·4	127·1	120·1	110·9	98.7
7·0	7·0	6·9	6·6	6·0	5·8	5·2	5·2	4·8
158·6	154·6	150·3	145·2	139·4	132·9	125·3	116·1	103·5

Wir sehen in der That, dass die Temperaturerhöhungen von 8·0° beim Druck 800 bis 4·8° bei 100 mm fallen.

Fassen wir die Ergebnisse bei den Isomerien zusammen, so können wir allgemein sagen:

10. Satz:

Alle Sätze und Regeln, die für die Normalsiedetemperatur isomerer Verbindungen gelten, bleiben richtig für die Siedetemperaturen aller niederen Drucke.

In allen Fällen scheinen die Temperaturerhöhungen (wie bei den homologen Verbindungen) sich mit wachsendem Druck konstanten Werten zu nähern, d. h. sie nähern sich in ihrem Verhalten mit zunehmendem Druck dem Daltonschen Gesetz!

γ. Isologe Verbindungen.

I. Verbindungen mit 6 C.

	800	750	700	650	600	550	500	450
Benzol, C_6H_6	81·2	79·0	76·9	74·4	72·1	69·5	66·7	63·7
	13·5	13·6	13·6	13·5	13·7	13·7	13·8	13·8
Hexylen, C_6H_{12}	67·7	65·4	63·3	60·9	58·4	55·8	52·9	49·9
	2·5	2·7	2·6	2·7	2·8	2·8	2·9	2·9
Hexan, C_6H_{14}	70·2	68·1	65·9	63·6	61·2	58·6	55·8	52·8

400	350	300	250	200	150	100
60·3	56·6	52·4	47·8	42·2	35·2	26·0
13·7	13·8	13·8	13·8	13·7	13·4	13·1
46·6	42·8	38·6	34·0	28·5	21·8	12·9
2·8	3·0	3·1	3·2	3·0	2·8	2·7
49·4	45·8	41·7	37·2	31·5	24·6	15·6

Beide Reihen der Differenzen nehmen schwach zu und fallen dann wieder; sie weichen vom Mittelwert 13·65, bezw. 2·8 nur wenig ab. Für diese drei Verbindungen gilt somit das Daltonsche Gesetz sehr angenähert. — Die Kurven decken sich denn auch sehr gut! Wir finden:

11. Satz:

Von isologen Verbindungen sind bei allen Drucken die aromatischen schwerer flüchtig als die Methanderivate, von diesen wiederum die gesättigteren, von ersteren diejenigen, die am meisten Seitenketten haben.

II. Verbindungen mit 8 C.

1. Xylol (Para). — 2. Äthylbenzol. — 3. Oktan.

Die beiden ersten haben wir bereits behandelt (β_{III} S. 285); bei allen Drucken ist der Siedepunkt des Xylols höher als der des Oktans. Der 11. Satz bestätigt sich hierdurch.

	800	750	700	650	600	550	500	450
Äthylbenzol, C_8H_{10}	136·3	134·6	130·2	127·3	124·0	120·4	116·8	112·9
	10·1	9·8	8·8	8·5	8·1	7·5	7·1	6·7
Oktan, C_8H_{18}	123·8	121·4	118·8	115·9	112·9	10	109·7	106·2

400	350	300	250	200	150	100	50
108·0	104·3	99·3	93·4	86·6	78·1	66·6	60·5
6·4	6·0	5·8	5·4	4·9	4·3	3·2	2·6
102·4	98·3	93·5	88·0	81·7	73·8	63·4	57·9

III. Verbindungen mit 10 *C*.

Cymol, $C_{10}H_{14}$. — Isobutylbenzol, $C_{10}H_{14}$. — Dekan, $C_{10}H_{22}$.

Die beiden ersten haben wir unter β_V verglichen und gesehen, dass Cymol bei allen Drucken höher siedet als Isobutylbenzol. Soll sich der 11. Satz auch hier bewähren, so müssen Siedetemperaturen des Dekans wiederum tiefer sein als die des Isobutylbenzols.

	800	750	700	650	600	550	500	450
Isobutylbenzol	169·2	166·8	164·2	161·3	158·3	155·1	151·6	147·6
	8·6	8·7	8·7	8·5	8·4	8·3	8·2	7·9
Dekan	160·6	158·1	155·1	152·8	149·9	146·8	143·4	139·7

400	350	300	250	200	150	100	50
143·4	138·6	133·4	127·1	120·0	110·9	98·7	79·0
7·7	7·3	7·2	6·7	6·5	5·9	5·0	3·0
135·7	131·3	126·2	120·4	113·5	105·0	93·7	76·0

In der That, bei allen Drucken hat Dekan niedrigeren Siedepunkt als das Isobutylbenzol.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Landolt, sowie Herrn Prof. Dr. H. Jahn für ihre Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, II. chem. Institut, Mai 1900.

Über die Umlagerung des Cinchonins.

(Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung.)

Von

Rud. Wegscheider.

(Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1900.)

Vor kurzem[1]) habe ich gezeigt, dass ein von der Zeit unabhängiges Verhältnis zwischen den Mengen der durch zwei Reaktionen entstehenden Produkte auf das Vorliegen einer Reaktion mit Nebenwirkung hinweist, und dass in diesem Falle die Ausdrücke für die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen sich nur um einen von der Zeit unabhängigen Faktor unterscheiden können.

Dieser Satz gestattet eine Anwendung auf die Umlagerung des Cinchonins durch Halogenwasserstoffsäuren.

Das Cinchonin wird durch starke Mineralsäuren in mehrere isomere Basen umgelagert. Skraup hat in einer wichtigen Arbeit[2]) gezeigt, dass wesentlich bloss eines der Isomeren des Cinchonins (das *α-i*-Cinchonin) entsteht, wenn die Umlagerung durch Halogenwasserstoffsäuren bei niedriger Temperatur bewirkt wird, und dass sich daneben auch die Halogenwasserstoff-Additionsprodukte des Cinchonins bilden. Er hat ferner gezeigt, dass die Mengen des gebildeten *α-i*-Cinchonins und des gebildeten Additionsproduktes in einem von der Zeit, der Konzentration der Säure und der Temperatur unabhängigen, dagegen von der Natur der Halogenwasserstoffsäure abhängigen Verhältnisse stehen, welches Verhältnis er Umwandlungsverhältnis nannte. Nur bei längerer Versuchsdauer tritt eine Störung ein, welche darauf zurückzuführen ist, dass das gebildete *α-i*-Cinchonin ebenso wie Cinchonin, nur viel langsamer, Halogenwasserstoff addiert; infolgedessen verschiebt sich das Verhältnis zwischen Anlagerungs- und Umlagerungsprodukt später zu Ungunsten des letzteren.

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 599 (1899).

[2]) Monatshefte für Chemie **20**, 585 (1899).

Skraup hat auf die Analogie zwischen der Umlagerung des Cinchonins und der Umlagerung der Maleïnsäure in Fumarsäure hingewiesen[1]), welch letztere auch häufig zusammen mit der Bildung von Additionsprodukten eintritt[2]). Beispielsweise entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Maleïnsäure Fumarsäure und daneben auch Chlorbernsteinsäure; ebenso entstehen bei der Einwirkung von Wasser in höherer Temperatur auf Maleïnsäure Fumarsäure und Äpfelsäure nebeneinander.

J. Wislicenus hatte die Umlagerung von Stereoisomeren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff durch die Annahme intermediärer Additionsprodukte erklärt[3]). Es wäre also die Chlorbernsteinsäure das Zwischenprodukt bei der Überführung von Maleïnsäure in Fumarsäure, oder es würde sich mit anderen Worten um eine Reaktion mit Folgewirkung handeln.

Gegenüber dieser Auffassung haben Anschütz, Fittig und Skraup hervorgehoben, dass das angenommene Zwischenprodukt häufig bei den Versuchsbedingungen, unter welchen die Umlagerung erfolgt, völlig beständig ist und daher nicht als Zwischenprodukt betrachtet werden kann. Speziell beim Cinchonin hat Skraup nachgewiesen, dass die Halogenwasserstoff-Additionsprodukte, deren Bildung neben der Umlagerung einhergeht, unter den Versuchsbedingungen nicht in *α-i*-Cinchonin verwandelt werden können, und daher mit Recht erklärt: „Die Umwandlung des Cinchonins in *α-i*-Cinchonin ist keine indirekte, sondern eine direkte“[4]).

Dass die Auffassung Skraups durch die von ihm beobachtete Thatsache des konstanten Umwandlungsverhältnisses eine weitere Bestätigung findet, soll im Folgenden gezeigt werden.

I. Die Anlagerung und Umlagerung des Cinchonins sind Nebenreaktionen.

Nach Skraup stehen die gebildeten Mengen des Anlagerungs- und Umlagerungsproduktes in einem konstanten Verhältnisse.

Verlaufen zwei Reaktionen nebeneinander, so kann ein von der Zeit unabhängiges Verhältnis der bei den zwei Reaktionen entstehenden

[1]) Loc. cit. und Monatshefte für Chemie **18**, 417 (1897).

[2]) Skraup, Monatshefte für Chemie **12**, 107 (1891).

[3]) Abhandl. der mathem.-phys. Klasse der königl. sächs. Gesellsch. der Wiss 14, Nr. 1, 13 (1889).

[4]) Monatshefte für Chemie **20**, 589 (1899).

Produkte nur eintreten, wenn die Reaktionen Nebenreaktionen sind, wie ich in der früher erwähnten Abhandlung gezeigt habe[1]).

Ausserdem aber können zwei Reaktionsprodukte in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse gebildet werden, wenn die entstehenden Stoffe Produkte einer und derselben Reaktion sind. Werden die zwei Produkte durch eine Reaktion gebildet, so stehen ja die entstehenden Mengen in einem stöchiometrischen, durch die Reaktionsgleichung angegebenen Verhältnisse, welches naturgemäss von der Zeit unabhängig ist.

Die zweite Möglichkeit kann im vorliegenden Falle als ausgeschlossen gelten.

Bezeichnet man die Cinchoninmolekel, $C_{19}H_{22}N_2O$, mit Ci, die damit isomere Molekel des α-i-Cinchonins mit Ci', ferner ein Halogenatom mit X, und macht man die wahrscheinlichste Annahme, dass die Lösung die Salze der Basen mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff enthält, so würde die Annahme, dass das Anlagerungsprodukt und das Umlagerungsprodukt bei derselben Reaktion entstehen, das Bestehen einer Reaktionsgleichung von folgender Form bedingen:

$$m\,Ci.2\,HX + n\,HX \rightarrow n\,C_{19}H_{23}XN_2O.2\,HX + (m-n)\,Ci'.2\,HX.$$

m und n müssen in dieser Gleichung ganze Zahlen sein.

Ob sich die Versuche von Skraup durch derartige Reaktionsgleichungen darstellen lassen, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, da die Versuche der Natur der Sache nach für diesen Zweck nicht genügend genau sein konnten.

Wenn man aber auch die Annahme macht, dass die Versuchsergebnisse mit ganzzahligem m und n vereinbar seien, so kommt man auf völlig unwahrscheinliche Reaktionsgleichungen.

$\frac{m-n}{n}$ ist das von Skraup angegebene Umwandlungsverhältnis (Molekelverhältnis Umlagerungsprodukt : Anlagerungsprodukt). Sein Wert beträgt für Chlorwasserstoff ungefähr 1 : 0·8, für Bromwasserstoff ungefähr 1 : 3, für Jodwasserstoff 1 : 8. Unter Zugrundelegung dieser Zahlen wäre für Chlorwasserstoff $m = 9$, $n = 4$, für Bromwasserstoff $m = 4$, $n = 3$, für Jodwasserstoff $m = 9$, $n = 8$.

Derartige Reaktionsgleichungen können als ausgeschlossen gelten. Denn wegen der durch die Zusammensetzung der entstehenden und verschwindenden Körper nicht begründeten Höhe der Koëffizienten würden

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Dieser Satz bedarf, wie ich demnächst zeigen werde, einer kleinen und für die hier zu behandelnden Fragen völlig belanglosen Einschränkung.

sie ohne Analogie dastehen; ausserdem ist die aus den Versuchsergebnissen mit Notwendigkeit folgende Abhängigkeit der Koëffizienten von der Natur des Halogens äusserst unwahrscheinlich.

An diesen Betrachtungen wird durch eine andere Annahme über die Zusammensetzung der in der Lösung vorhandenen Salze nichts erhebliches geändert. Ebenso ist die Frage, ob Ionen oder undissociierte Molekeln reagieren, für diese Erörterung ohne Belang.

Man wird also bei der den Chemikern ohnedies selbstverständlich erscheinenden Annahme verbleiben müssen, dass zwei Reaktionen gleichzeitig verlaufen. Bei der einen der beiden Reaktionen wird Hydrochlorcinchonin (beziehungsweise die analogen Brom- und Jodderivate), bei der anderen *α-i*-Cinchonin gebildet. Da diese beiden Körper durch zwei getrennte Reaktionen, und zwar in einem von der Zeit unabhängigen Mengenverhältnisse entstehen, und da die Reaktion in homogener Lösung erfolgt, liegt der von mir theoretisch behandelte Fall vor. Es ist daher entsprechend meinen Auseinandersetzungen aus dem konstanten Umwandlungsverhältnisse zu schliessen, dass die beiden Reaktionen im Verhältnisse von Nebenreaktionen stehen, d. h. dass bei beiden Reaktionen dieselben Stoffe verbraucht werden, und dass die entstehenden Stoffe keine weitere Veränderung (oder richtiger nur Veränderungen, welche wegen ihrer geringen Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden können) erleiden, da sonst Gegen- oder Folgewirkungen vorliegen würden. Ferner ist zu schliessen, dass die Ausdrücke für die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen sich nur um konstante Faktoren unterscheiden.

Es sind daher alle Reaktionsgleichungen ausgeschlossen, bei denen *α-i*-Cinchonin oder Hydrochlorcinchonin weiter verändert wird. (Das *α-i*-Cinchonin wird allerdings thatsächlich weiter verwandelt, indem es Halogenwasserstoff addiert; aber wenn diese Reaktion einen merklichen Betrag erreicht, hört auch das Umwandlungsverhältnis auf, konstant zu sein, wie von Skraup gezeigt wurde. Im folgenden wird nur jene Zeit in Betracht gezogen, während welcher das Umwandlungsverhältnis als konstant betrachtet werden kann.)

Man kann daher auf Grund des konstanten Umwandlungsverhältnisses sagen, dass das *α-i*-Cinchonin nicht aus Hydrochlorcinchonin u. s. w. entsteht, also auch, dass die Anlagerungsprodukte nicht Zwischenprodukte der Reaktion sein können. Skraup hat denselben Schluss aus der Beständigkeit der Anlagerungsprodukte gezogen.

Es müssen daher sowohl die Anlagerungsprodukte als auch das Umlagerungsprodukt direkt aus Cinchonin entstehen. Man kommt also

zu den Reaktionsgleichungen:

$$Ci.2\,HX + HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.2\,HX \text{ und}$$
$$Ci.2\,HX \rightarrow Ci'.2\,HX,$$

wenn man annimmt, dass die Salze in der Lösung die aufgeschriebene Zusammensetzung haben, und dass die undissociierten Molekeln reagieren. Diese Gleichungen können modifiziert werden, wenn man den Salzen Formeln mit einem HX zuschreibt oder Reaktionen zwischen Ionen annimmt. Für unseren Zweck sind aber solche Abänderungen nur von Interesse, wenn sie die Ordnung der Reaktionen verändern.

Die (übrigens unwahrscheinliche) Annahme, dass die Salze in der Lösung bloss eine Molekel Halogenwasserstoff enthalten, würde an den Gleichungen nichts Wesentliches ändern, ebensowenig die Annahme, dass die Salze in Form ihrer Ionen reagieren. Dagegen würde die Anlagerungsreaktion trimolekular, wenn der Halogenwasserstoff in Form der Ionen reagieren würde:

$$Ci.2\,HX + H' + X' \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.2\,HX.$$

Wesentliche Änderungen würden sich ferner ergeben, wenn man den bei einer und derselben Reaktion in Betracht kommenden Salzen nicht analoge Formeln zuschreiben würde, z. B.:

$$Ci.2\,HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.HX \text{ oder:}$$
$$Ci.HX + HX \rightarrow Ci'.2\,HX.$$

Doch ist es sehr unwahrscheinlich, dass letztere Annahmen der Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichungen zugrunde gelegt werden dürfen. Vermutlich würden solche Reaktionen in zwei Stufen erfolgen. Die zweite Stufe wäre die Salzbildung oder der Salzzerfall, z. B. $Ci.HX \rightarrow Ci'.HX$ und $Ci'.HX + HX \rightarrow Ci'.2\,HX$. Da die Bildung oder der Zerfall von Salzen mit grosser Geschwindigkeit vor sich geht, hätte die zweite Stufe der Reaktion auf die Geschwindigkeitsgleichung keinen Einfluss.

Man darf daher wohl die beiden Reaktionen durch die Formeln ausdrücken:

$$Ci + HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O \text{ und } Ci \rightarrow Ci',$$

wobei es dann dahingestellt bleibt, ob Salze oder Ionen bei der Reaktion in Betracht kommen.

II. Die Form der Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten.

Unabhängig von jeder Hypothese über die Art der an den beiden Reaktionen beteiligten Molekeln lässt sich aussagen, dass in beiden

Geschwindigkeitsgleichungen neben der Konzentration des Cinchonins auch die Konzentration der Säure vorkommen muss. Denn die Reaktionen treten nur bei Gegenwart überschüssiger Säure in merkbarem Grade ein. Da die Reaktionen nicht eintreten, wenn entweder Cinchonin oder die Säure fehlt, müssen die Konzentrationen beider Stoffe zu irgend einer endlichen, von Null verschiedenen positiven Potenz erhoben, als **Faktoren** in den Ausdrücken für die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten vorkommen. Daneben können sie noch in anderen Funktionen auftreten.

Die beiden Geschwindigkeitsgleichungen haben daher die Form:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_1^{n_1} c_2^{n_2} f(c_1, c_2) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = k_2 c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \varphi(c_1, c_2),$$

wo c_1 die Konzentration des Cinchonins, c_2 die Konzentration der Halogenwasserstoffsäure bedeutet.

Aus dem Auftreten eines von der Zeit unabhängigen Umwandlungsverhältnisses folgt nun weiter, dass die beiden Ausdrücke für die Geschwindigkeiten sich nur durch konstante Faktoren unterscheiden können. Da die Konzentration des Cinchonins mit der Zeit veränderlich ist, folgt also $n_1 = \nu_1$. Dagegen kann man nicht schliessen, dass $n_2 = \nu_2$ und $f(c_1, c_2) = \varphi(c_1, c_2)$ sei, da bei den **Skraup**schen Versuchen die Halogenwasserstoffsäure in erheblichem Überschusse vorhanden war, und daher ihre Konzentration als annähernd konstant zu betrachten ist. Wohl aber kann man schliessen, dass $\frac{f(c_1, c_2)}{\varphi(c_1, c_2)} = F(c_2)$ ist, wo F eine von c_1 freie Funktion bedeutet.

Die beiden Geschwindigkeitsgleichungen haben daher die Form:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_1^{n_1} c_2^{n_2} f(c_1, c_2) \quad \text{und:} \quad \frac{dy}{dt} = k_2 c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \frac{f(c_1, c_2)}{F(c_2)}.$$

Nun hat aber **Skraup** nicht bloss gefunden, dass das Umwandlungsverhältnis von der Zeit unabhängig ist, sondern es ist auch bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der Säure von der Säurekonzentration unabhängig. Letzteres ist allerdings nur durch Versuche mit Bromwasserstoff dargethan worden, bei denen die Konstanz des Umwandlungsverhältnisses nicht befriedigend war. Aber immerhin gestatten die erhaltenen Zahlen die Annahme, dass das Umwandlungsverhältnis von der Säurekonzentration wenigstens annähernd unabhängig ist. Es wurde nämlich bei 25° gefunden mit vierzehnfach normaler Bromwasserstoffsäure 2·2, 2·0, 3, 3·7, 3·7, mit zehnfach normaler 2·8, 2·6, 4·3.

Nimmt man also mit **Skraup** an, dass das Umwandlungsverhältnis von der Säurekonzentration unabhängig ist, so ergiebt sich daraus, dass

auch c_2 in identischer Weise in beiden Geschwindigkeitsgleichungen vorkommen muss. Das konstante Umwandlungsverhältnis wird ausgedrückt durch die Gleichung $\frac{x}{y} = K$, woraus $\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = K$ folgt. K ist von der Konzentration der Säure unabhängig.

Setzt man die Werte für $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dy}{dt}$ ein, so erhält man:

$$c_2^{\nu_2 - \nu_2} F(c_2) = \frac{K k_2}{k_1} \text{ oder: } \frac{c_2^{\nu_2}}{F(c_2)} = \frac{k_1 c_2^{\nu_2}}{k_2 K}.$$

Die beiden Geschwindigkeitsgleichungen haben daher die Form:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} f(c_1, c_2)$$

und:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_1}{K} c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} f(c_1, c_2).$$

Die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten sind daher von der Konzentration des Cinchonins und der Halogenwasserstoffsäure in derselben Weise abhängig.

III. Die Form der Reaktionsgleichungen.

Aus dem Umstande, dass die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten von den Konzentrationen in derselben Weise abhängen, folgt, dass entweder die Reaktionsgleichungen hinsichtlich der bei den Reaktionen verbrauchten Stoffe identisch sind (kurz gesagt, dass die linken Seiten der Reaktionsgleichungen identisch sind), oder dass, wenn die Identität nicht zutrifft, die Stoffe ausserdem derart als Katalysatoren wirken, dass die Geschwindigkeitsgleichungen trotz der Verschiedenheit der Reaktionsgleichungen bis auf die Konstanten identisch werden.

Der erstere Fall (Gleichheit der linken Seiten der Reaktionsgleichungen) würde bei folgenden Formulierungen eintreten:

$$Ci.2\,HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.HX \text{ und } Ci.2\,HX \rightarrow Ci'.2\,HX,$$

oder:

$$Ci.HX + HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.HX \text{ und } Ci.HX + HX \rightarrow Ci'.2\,HX.$$

Bei dem ersten Paare von Reaktionsgleichungen müsste ausserdem eine katalytische Beschleunigung beider Reaktionen durch den Halogenwasserstoff angenommen werden.

Derartige Formulierungen sind wenig wahrscheinlich; ich will mich bei ihnen nicht aufhalten, da auch ohne Annahme der Gleichheit der linken Seiten der Reaktionsgleichungen eine befriedigende Darstellung der Thatsachen gegeben werden kann.

Als sachgemässeste Formulierung der beiden Reaktionsgleichungen muss die folgende betrachtet werden:

$$Ci.2HX + HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.2HX \text{ und } Ci.2HX \rightarrow Ci'.2HX.$$

Damit beide Reaktionsgleichungen auf dieselbe Form der Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeiten führen, muss man dann annehmen, dass der Stoff, welcher bei der ersten Reaktion angelagert wird, bei der zweiten als katalytischer Beschleuniger wirkt. Es liegt dann ein Fall vor, den ich in meiner mehrfach erwähnten Abhandlung bereits kurz besprochen habe[1]).

Die Anlagerungs- und die Umlagerungsreaktion verlaufen also nicht sozusagen zufällig nebeneinander, sondern es besteht zwischen ihnen ein Zusammenhang, indem gerade der Stoff, welcher angelagert werden kann, auch die Umlagerung katalytisch beschleunigt. Die vorstehenden Betrachtungen führen also zu der Skraupschen Auffassung, dass die „Umlagerung abhängig ist von einer parallel laufenden, zweiten chemischen Veränderung der ursprünglichen Substanz". Selbstverständlich bleibt aber die Möglichkeit offen, dass es Stoffe giebt, welche die Umlagerung katalytisch beschleunigen, ohne mit der ursprünglichen Substanz in anderer Richtung in Reaktion zu treten. Beim Cinchonin ist allerdings die letztere Möglichkeit, wie es scheint, nicht realisiert. Denn Salpetersäure, welche nicht angelagert wird, lagert auch nicht um; die Schwefelsäure aber, welche umlagernd wirkt, reagiert auch in anderer Richtung mit Cinchonin[2]).

Es ist nunmehr zu erwägen, ob eine katalytische Beschleunigung der Umlagerungsreaktion durch den anlagerungsfähigen Stoff angenommen werden kann, ohne mit den Thatsachen in Widerspruch zu kommen.

Skraup hat mit Recht hervorgehoben, dass die Umlagerung nicht durch eine reine katalytische Säurewirkung (genauer gesagt durch eine reine katalytische Wirkung der Wasserstoffionen) zustandekommt, da die drei Halogenwasserstoffsäuren die Umlagerung sehr verschieden rasch bewirken, und da Salpetersäure überhaupt nicht umlagernd wirkt. Dagegen ist, worauf bis jetzt nicht aufmerksam gemacht wurde, eine katalytische Wirkung der Halogenionen und Wasserstoffionen oder der nicht dissociierten Säuremoleküle sehr wohl denkbar. Die katalytische Wirkung von Cl' und J', oder von HCl und HJ braucht nicht nur nicht dieselbe zu sein, sondern es ist vielmehr fast selbstverständlich, dass die Konstante der katalytischen Wirkung von der Natur des Katalysators abhängig ist.

[1]) S eite 599, oben. [2]) Privatmitteilung von Prof. Skraup.

Schreibt man die Reaktionsgleichung für die Anlagerungsreaktion $Ci.2HX + H' + X' \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.2HX$, so ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion gegeben durch $\frac{dx}{dt} = k_1 c_1 c_2 c_3$, wo c_1 die Konzentration des reaktionsfähigen Teiles des Cinchoninsalzes, c_2 die der Wasserstoff- und c_3 die der Halogenionen bedeutet. Dann muss die Geschwindigkeit der Umlagerungsreaktion gegeben sein durch $\frac{dy}{dt} = k_2 c_1 c_2 c_3 = \varkappa_2 c_2 . \varkappa_3 c_3 . c_1$, wo $\varkappa_2$ und $\varkappa_3$ die Konstanten der katalytischen Beschleunigung durch die Wasserstoff-, bezw. die Halogenionen sind. Bei Anwendung verschiedener Säuren sind die $\varkappa_2$ identisch, dagegen die $\varkappa_3$ verschieden. Die Verschiedenheit der $\varkappa_3$ bedingt die verschiedene Wirkung verschiedener Säuren. Zum Zustandekommen der Umlagerung ist die katalytische Wirkung beider Ionenarten erforderlich. Das drückt sich dadurch aus, dass die Faktoren, welche die beiden katalytischen Wirkungen bestimmen, nicht in der Form $(a + \varkappa c)$ auftreten. Würde man die katalytische Wirkung der Halogenionen in der Form $a_3 + \varkappa_3 c_3$ einführen, so müsste auch Salpetersäure umlagernd wirken. Es wäre dann für $c_3 = 0$ $\frac{dy}{dt} = \varkappa_2 c_2 . a_3 . c_1$, welcher Ausdruck bei Gegenwart von Wasserstoffionen nicht Null wird.

Einfacher und wahrscheinlicher ist die Annahme, dass bei der Anlagerung undissociierte Halogenwasserstoffmoleküle reagieren. Dann ist die Reaktionsgleichung für die Anlagerung $Ci.2HX + HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.2HX$ und die Geschwindigkeit dieser Reaktion $\frac{dx}{dy} = k_1 c_1 c_4$, wo c_4 die Konzentration der undissociierten Halogenwasserstoffmoleküle bedeutet. Dann gilt für die Geschwindigkeit der Umlagerung $\frac{dy}{dt} = k_2 c_1 c_4$; man muss daher eine katalytische Beschleunigung durch die undissociierte Halogenwasserstoffsäure annehmen. Diese wird von der Natur der Säure abhängen; es ist daher verständlich, dass der Reaktionsverlauf von der Natur der Säure abhängt, und dass Salpetersäure nicht umlagert. Denn aus der Fähigkeit der undissociierten Halogenwasserstoffmoleküle, die Umlagerung katalytisch zu beschleunigen, folgt keineswegs, dass alle undissociierten Säuremoleküle dieselbe Fähigkeit besitzen.

Zwischen den beiden besprochenen Möglichkeiten wird sich kaum durch Versuche entscheiden lassen. Wäre bei den Halogenwasserstoffsäuren das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gültig, so wäre $c_4 = K c_2 c_3$, so dass beide Annahmen zur selben Formel für die Reaktionsgeschwin-

digkeiten führen[1]). Das trifft zwar unter Zugrundelegung des Rudolphi-van't Hoffschen Verdünnungsgesetzes nicht zu. Aber eine experimentelle Entscheidung ist doch bei der Cinchoninumlagerung wegen des Fehlens genauer analytischer Methoden, wegen der grossen Konzentration der anzuwendenden Säuren und wegen der Störungen durch weitere gleichzeitig verlaufende Reaktionen kaum zu erbringen[2]).

Jedenfalls stellt sich der von Skraup nachgewiesene Zusammenhang zwischen Anlagerungs- und Umlagerungsreaktion in der Sprache der chemischen Kinetik als die Vereinigung der Anlagerungsfähigkeit und der katalytischen Beeinflussung der Umlagerung bei den Halogenwasserstoffsäuren dar.

IV. Atomistisch-kinetische Auffassung des Nebeneinanderverlaufens von Anlagerung und Umlagerung.

Der Nutzen atomistisch-kinetischer Vorstellungen gehört gegenwärtig zu den bestrittensten Punkten der erkenntnistheoretischen Beurteilung naturwissenschaftlicher Forschungsmethoden. Diesbezüglich entscheidet, wie in vielen anderen Fällen, der Erfolg. Obwohl ich die Bedenken gegen einen allzu ausgedehnten Gebrauch atomistisch-kinetischer Vorstellungen teile, zögere ich doch nicht, im vorliegenden Falle von dieser Vorstellungsweise Gebrauch zu machen, da sie mir ein brauchbares Bild der Erscheinungen zu liefern scheint.

Es kann nicht bezweifelt werden, dass die isotherme Umwandlung von Cinchonin in *α-i*-Cinchonin ebenso wie andere derartige Umlagerungen mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft ist. Trotzdem tritt die Reaktion nicht freiwillig ein.

Dafür giebt es zwei Erklärungen. Die eine[3]) nimmt an, dass die Reaktion auch bei Abwesenheit von Katalysatoren eintritt, aber mit ausserordentlich geringer Geschwindigkeit. Die beschleunigende Wirkung des Katalysators wird als gegebene Thatsache ohne den Versuch einer Erklärung hingenommen. Die andere Erklärung[4]) nimmt an, dass

[1]) Daraus würde sich die Möglichkeit ergeben, Anlagerung von undissociiertem Halogenwasserstoff und katalytische Beschleunigung durch die Ionen (oder umgekehrt) anzunehmen; es wäre nicht notwendig, dass dieselbe Molekülgattung beide Reaktionen bewirkt.

[2]) Aus diesen Gründen musste auch von einer Berechnung der Skraupschen Versuche abgesehen werden.

[3]) Siehe z. B. Ostwald, Diese Zeitschr. **32**, 183 (1900).

[4]) Siehe z. B. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie I, 206. 209 (1898).

„die Gesamtarbeit, welche die Umwandlung zu leisten vermag, nicht der treibenden Kraft in jedem Stadium dieser Umwandlung entspricht... Es ist sehr leicht möglich, dass sich eine gesamte positive Arbeitsleistung mit einer negativen in einzelnen Perioden der Verwandlung paart." Dementsprechend nimmt van't Hoff an, dass Maleïnsäure sich bei gewöhnlicher Temperatur und Abwesenheit eines Katalysators überhaupt nicht (auch nicht mit sehr geringer Geschwindigkeit) in das Isomere mit kleinerer freier Energie (Fumarsäure) umlagert. Es bestehen hemmende Einflüsse, welche die Verschiebung der Atome im Moleküle verhindern; Katalysatoren[1]) heben die der Atomverschiebung entgegenstehenden Hemmungen auf. In welcher Weise diese Aufhebung geschieht, hat van't Hoff nicht besprochen.

Es soll nun versucht werden, diese van't Hoffsche Auffassung auf die Umlagerung des Cinchonins und verwandte Erscheinungen anzuwenden; hierher gehört insbesondere auch die Umlagerung von Maleïnsäure in Fumarsäure, bei der ebenfalls Anlagerung und Umlagerung nebeneinander eintreten[2]). In beiden Fällen handelt es sich wohl um die Umwandlung eines Körpers, welcher eine Kohlenstoffdoppelbindung enthält, in ein strukturidentisches Stereoisomeres[3]).

Die Verschiedenheit solcher Stereoisomerer erklärt man gegenwärtig mit Hilfe der van't Hoffschen Vorstellung von der tetraedrischen Anordnung der Kohlenstoffvalenzen, welche von J. Wislicenus[4]) ausgestaltet und insbesondere auch auf die Umlagerungen der Stereoisomeren mit Kohlenstoffdoppelbindung angewendet wurde.

Nach dieser Hypothese entsprechen die Formeln:

$$\begin{matrix} a\ C\ b \\ \| \\ c\ C\ d \end{matrix} \qquad \text{und:} \qquad \begin{matrix} a\ C\ b \\ \| \\ d\ C\ c \end{matrix}$$

(I) (II)

verschiedenen Stoffen, weil die doppeltgebundenen Kohlenstoffatome nicht um ihre Verbindungslinie drehbar sind. Dagegen entsprechen die (räumlich zu denkenden) Formeln:

$$\begin{matrix} b \\ a\ C\ b \\ | \\ c\ C\ d \\ d \end{matrix} \qquad \text{und:} \qquad \begin{matrix} b \\ a\ C\ b \\ | \\ d\ C\ c \\ d \end{matrix}$$

[1]) Loc. cit. S. 212.

[2]) Skraup, Monatshefte für Chemie **12**, 107 (1891).

[3]) Skraup, Monatshefte für Chemie **18**, 417 (1897); **20**, 587 (1899).

[4]) Abhandl. der math.-phys. Klasse der kgl. sächs. Ges. der Wiss. **14**, Nr. 1.

nicht verschiedenen Stoffen, weil bei einfacher Kohlenstoffbindung die beiden Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie frei drehbar sind.

Im Sinne der Anschauungen von J. Wislicenus[1]) wirken innerhalb des Moleküls zwischen den Atomen oder Atomgruppen *a*, *b*, *c* und *d* spezifische Affinitäten auch dann, wenn die betreffenden Gruppen nicht direkt miteinander gebunden sind. Nun unterscheiden sich die Isomeren I und II nur durch die gegenseitige Lage der Gruppen *a*, *b*, *c* und *d*. Auf dieser verschiedenen Lagerung beruht die Verschiedenheit der freien Energien der beiden Isomeren; aus der Verschiedenheit der freien Energien folgt aber die Möglichkeit einer Umlagerung der Form mit der grösseren freien Energie in die Form mit kleinerer freier Energie. Nun tritt diese Umlagerung keineswegs unter allen Umständen ein. Es müssen also in jenen Fällen, wo die Umlagerung nicht freiwillig eintritt, Hemmungen vorhanden sein, welche sich der Umlagerung widersetzen. Über die Natur der Hemmungen kann man folgende Hypothese aufstellen:

Die Umwandlungfähigkeit des Stoffes mit der grösseren freien Energie (den ich der Kürze halber den metastabilen nennen will) in den Stoff mit der kleineren freien Energie (den stabilen) beruht darauf, dass die zwischen den Substituenten *a*, *b*, *c* und *d* thätigen Kräfte die Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie zu drehen streben[2]). Die Drehung bedingt eine vorübergehende Lösung beider Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und eine kontinuierliche Änderung der gegenseitigen Lage der Substituenten. Die Hemmung wird nun darin bestehen, dass die völlige Lösung der Doppelbindung mit einer Vermehrung der freien Energie verknüpft ist, welche grösser ist als die Verminderung der freien Energie, welche gleichzeitig infolge Annäherung der vier Substituenten an die begünstigte Lage (die Lage mit kleinster freier Energie) eintritt. Die Umlagerung ist im ganzen mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft, weil die Energieänderungen bei der Lösung und bei der nach eingetretener Drehung neuerlich erfolgenden Schliessung der Doppelbindung entgegengesetzt gleich sind, so dass schliesslich nur die Energieverminderung infolge Lageänderung der vier Substituenten als Ergebnis der Umwandlung übrig bleibt.

Aber die Umlagerung kann in keiner Molekel anfangen, weil sie anfänglich mit einer Zunahme der freien Energie verknüpft wäre. Der-

[1]) Loc. cit. Seite 14 ff.

[2]) Hierbei wird angenommen, dass ein Platzwechsel der Gruppen *a* und *b* unter vorübergehender Lösung ihrer Bindung an Kohlenstoff nicht möglich ist. Diese Annahme ist durch die Seltenheit derartiger Umlagerungen begründet.

selbe Gedanke lässt sich auch so ausdrücken, dass die zwischen den Substituenten thätigen Kräfte nicht ausreichen, um den Widerstand zu überwinden, den die Doppelbindung der Drehung entgegensetzt.

Eine mechanische Analogie dazu[1]) wäre eine in einer aufgehängten Schale befindliche Kugel, welche nicht zu Boden fallen kann, obwohl dadurch die potentielle Energie verkleinert würde. Aber die Wanderung der Kugel bis an den Rand der Schale würde eine Vermehrung den potentiellen Energie bedingen und kann daher nicht freiwillig eintreten.

Die vorstehende Annahme über die Natur der Hemmung wird jedenfalls in jenen Fällen zu machen sein, in denen die Umlagerung auch in Lösung nicht erfolgt. Bleibt die Umlagerung bloss in fester Form aus, so genügt vielleicht die Annahme von Hemmungen, die auf der Molekularorientierung beruhen[2]).

Wenn das Hindernis für die Umlagerung in der beim Lösen der Doppelbindung eintretenden Zunahme der freien Energie zu erblicken ist, so ist es denkbar, dass eine Umlagerung bei niederer Temperatur nicht eintritt, wohl aber bei höherer. Denn die Änderung der freien Energie, welche beim Lösen einer Bindung eintritt, ist zweifellos von der Temperatar abhängig. Aus dem Umstande, dass der Joddampf bei niederen Temperaturen in Form von Molekeln J_2, bei hohen Temperaturen in Form von Molekeln J_1 stabil ist, folgt, dass die Molekeln J_2 bei niederer Temperatur eine kleinere, bei hoher Temperatur eine grössere freie Energie haben als die Molekeln J_1. Die Lösung der Bindung zwischen zwei Jodatomen ist also bei niederer Temperatur von einer Zunahme, bei hoher Temperatur von einer Abnahme der freien Energie begleitet. Ebenso kann die Lösung der Kohlenstoffdoppelbindung bei niederer Temperatur mit einer beträchtlichen Zunahme der freien Energie, bei höherer mit einer Abnahme oder mit einer kleineren Zunahme verbunden sein.

Betrachten wir nun wieder eine Molekel $Cab = Ccd$, in welcher die Zunahme der freien Energie bei der Lösung der Doppelbindung infolge Drehung der Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie grösser ist als die Abnahme der freien Energie infolge Annäherung der vier Substituenten an die begünstigte Konfiguration. Im Anschluss an die Anschauungen von J. Wislicenus wäre noch ein anderer Ablauf der Umlagerung möglich, nämlich derart, dass die Doppelbindung nicht

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, I, 514.

[2]) van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie I. 204 206.

völlig gelöst wird, sondern nur in eine einfache übergeht; dann würde Übertritt etwa der Gruppe *a* an die durch Lösung der Doppelbindung entstandene freie Valenz, Drehung der Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie und neuerliche Schliessung der Doppelbindung erfolgen. Die Drehung der Kohlenstoffatome würde nunmehr mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft sein, da während der Drehung keine Bindung gelöst wird, und die vier Substituenten sich der begünstigten Konfiguration nähern; ebenso würde die Schliessung der Doppelbindung eine Abnahme der freien Energie bedingen. Bei der ersten Stufe dieses Umlagerungsvorganges, der Umwandlung der Doppelbindung in eine einfache Bindung, behalten die vier Substituenten ihre relative Lage bei; es ändern sich aber ihre Entfernungen, ebenso die Entfernungen der Kohlenstoffatome, und es treten freie Affinitäten auf. Die Summe der aus diesen drei Änderungen entspringenden Änderungen der freien Energie muss positiv sein, wenn die Umlagerung nicht freiwillig eintreten soll. Nun wird die Änderung der Entfernung der Kohlenstoffatome wohl mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft sein, da Körper mit einfacher Bindung stabiler sind als die mit Doppelbindung. Dagegen kann die Änderung der Entfernung der Substituenten eine Zunahme der freien Energie bedingen; jedenfalls aber bedeutet die Bildung freier Valenzen eine Zunahme der freien Energie. Es ist daher sehr wohl möglich, dass die Gesamtänderung der freien Energie bei der ersten Stufe dieser Umlagerung in einer Zunahme besteht. Man kann sich das auch so vorstellen, dass der Übergang zur einfachen Bindung nicht möglich ist, weil die dabei auftretende Verschiebung der vier Substituenten gar nicht im Sinne der zwischen ihnen thätigen Kräfte liegt, und weil die Tendenz der Doppelbindung, in einfache Bildung überzugehen, nur wirksam wird, wenn dabei keine freien Affinitäten auftreten müssen.

Die Umlagerung wird aber möglich sein, wenn es gelingt, die Überführung der Doppelbindung in eine einfache Bindung derart durchzuführen, dass sie unter Abnahme der freien Energie erfolgt. Das wird bewirkt durch Körper, welche sich anzulagern vermögen. Der Anlagerungsvorgang besteht aus folgenden Einzelvorgängen: 1. Verwandlung der Doppelbinduug in eine einfache Bindung, 2. Lösung der Bindung zwischen den beiden Teilen des sich anlagernden Moleküls, 3. Absättigung der freien Valenzen. Die beiden ersten Vorgänge werden wegen der Bildung freier Valenzen eine Zunahme, der dritte eine Abnahme der freien Energie bewirken.

Da die Anlagerungsreaktionen thatsächlich freiwillig eintreten, muss

die Abnahme der freien Energie überwiegen, und zwar nicht bloss im ganzen, sondern es muss vom Beginne bis zur Vollendung der Reaktion die freie Energie fortwährend abnehmen. Das kann man sich so vorstellen, dass die drei Änderungen der Energie allmählich und gleichzeitig erfolgen; die Lösung der Bindungen erfolgt allmählich, während sich gleichzeitig die anzulagernden Atome oder Atomgruppen immer mehr ihrer endgültigen Gleichgewichtslage nähern, also ebenso allmählich die Sättigung der freigewordenen Valenzen bewirken. In jedem Momente muss die Abnahme der freien Energie, welche der allmählich eintretenden Sättigung der Valenzen entspricht, grösser sein als die Zunahme, welche der Lösung der früheren bestandenen Bindungen entspricht.

Infolge der allmählichen Lösung der Doppelbindung nimmt auch der Widerstand gegen die Drehung der Kohlenstoffatome fortwährend ab. Es wird daher der Augenblick kommen, wo der Widerstand gegen die Drehung klein genug wird, um von den zwischen den Gruppen *a*, *b*, *c*, und *d* wirksamen Kräften überwunden zu werden, oder wo die Drehung von Anfang an mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft ist, so dass auch die Umlagerung möglich wird. Es besteht also dann eine zweifache Möglichkeit des Reaktionsablaufes. Nimmt man an, dass jede Reaktion nur auf einem Wege eintreten kann, d. h. dass während der Reaktion die Atome ganz bestimmte Bahnen zurücklegen, so wird der Vorgang bloss zur Anlagerung führen, wenn in jedem Augenblicke die Abnahme der freien Energie für die Anlagerungsreaktion grösser ist als für die Umlagerungsreaktion. Ist dagegen in irgend einem Zeitteilchen die Abnahme der freien Energie für die Umlagerungsreaktion die grössere, so wird in diesem Zeitteilchen die Verschiebung der Atome im Sinne der Umlagerung erfolgen. Dadurch kommen die Atome (im Sinne der Wislicenusschen Vorstellungen) in eine Konfiguration, welche der Anlagerung ungünstiger ist, so dass von da an in jedem Augenblicke die Abnahme der freien Energie für eine Verschiebung im Sinne der Umlagerung grösser sein wird, als für eine Verschiebung im Sinne der Anlagerung. Dann wird also die Reaktion vollständig im Sinne der Umlagerung verlaufen.

Die Annahme, dass die Reaktionen nur auf einem Wege stattfinden, ist aber nicht notwendig und, wenn man die kinetische Atom- und Molekularhypothese heranzieht, nicht einmal zulässig. Je nach den zufälligen Bewegungszuständen der Atome wird der Weg, den die Atome während einer Reaktion zurücklegen, ein verschiedener sein. Es werden daher während der Anfangsstadien der Anlagerung die Atome in einem Teile der reagierenden Molekeln Bahnen zurücklegen, welche der Um-

lagerung günstiger sind, in einem anderen Teile Bahnen, welche der Anlagerung günstiger sind. Daraus ergiebt sich, dass beide Reaktionen nebeneinander eintreten werden, wie es thatsächlich beobachtet wurde. Der Bruchteil der Molekeln, welcher der einen oder der anderen Reaktion unterliegt, wird von den Konzentrationen und daher auch von der Zeit unabhängig sein, da die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Atombewegungen hiervon nicht beeinflusst wird, insofern nicht die Änderung der Konzentration die Rolle einer Änderung des Mediums spielt. Es folgt also aus der entwickelten Vorstellung das beobachtete konstante Umwandlungsverhältnis.

Eine rohe mechanische Analogie für diese Auffassung des Vorganges ist etwa folgende. Man denke sich zwei rechteckige Tischplatten in einiger Entfernung nebeneinander mit parallelen Kanten aufgestellt. Die beiden Platten sollen nicht in einer Horizontalebene liegen, sondern eine soll etwas tiefer stehen. Wenn auf der höher stehenden Tischplatte Kugeln liegen, so fallen sie nicht zu Boden, obwohl diesem Vorgange eine Abnahme der potentiellen Energie entsprechen würde; das entspricht dem Ausbleiben der Umlagerung bei Abwesenheit des Katalysators. Nun soll den Kugeln ein Antrieb in horizontaler Richtung erteilt werden (entsprechend dem Einflusse des Katalysators). Dadurch kommen sie an den Rand der Platte und können zu Boden fallen. Denkt man sich die Kugeln mit geeigneter Stärke derart gestossen, dass sie beim Verlassen der Tischplatte alle die gleiche Geschwindigkeit haben, aber die Richtung verschieden ist, so werden jene Kugeln, deren Geschwindigkeit senkrecht zur Tischkante steht, auf die zweite, niedriger stehende Platte gelangen (entsprechend der Anlagerungsreaktion). Kugeln aber, deren Geschwindigkeit auf der Kante nicht senkrecht steht, haben eine längere Horizontalentfernung zu durchlaufen, ehe sie zur zweiten Tischplatte gelangen. Übersteigt diese Entfernung eine bestimmte Grösse, so werden die Kugeln unter das Niveau der zweiten Tischplatte sinken, ehe sie die Horizontaldistanz zurückgelegt haben, und werden daher zu Boden fallen (entsprechend der Umlagerung). In diesem Analogiefalle treten ebenfalls zwei Vorgänge nebeneinander auf, das Übertreten auf die zweite Platte, entsprechend dem Sinne des Antriebes, und das Fallen, welch letzterer Vorgang nicht im Sinne des Antriebes liegt, wohl aber durch den Antrieb ausgelöst wird.

Die vorstehende Auffassung des Umlagerungsvorganges führt nur Hypothesen ein, welche auch aus anderen Gründen in der Chemie gebraucht werden, nämlich die Valenztheorie, die stereochemische Auf-

fassung der Isomerien bei Kohlenstoffdoppelbindung, die Hypothese von der Nichtdrehbarkeit des doppelt gebundenen und der Freidrehbarkeit des einfach gebundenen Kohlenstoffs, die Existenz von Wechselwirkungen zwischen den in der Molekel vorhandenen nicht direkt gebundenen Atomen und die Hypothese von der Existenz von Bewegungen der Atome in der Molekel. Die Annahme eines kontinuierlichen Überganges aus dem Anfangszustande der Molekeln in ihren Endzustand, also die Existenz von Zwischenzuständen, folgt mit Notwendigkeit aus der Atomtheorie. Die Annahme, dass die Entstehung freier Valenzen, als isolierter Vorgang betrachtet, mit einer Zunahme der freien Energie verknüpft ist, ist nichts anderes als eine Umschreibung der Erfahrungsthatsache, dass organische Verbindungen mit freien Valenzen (zum mindesten in der Regel) nicht existenzfähig sind.

Versucht man, die dargelegte Auffassung ihres atomistisch-kinetischen Gewandes zu entkleiden, so erscheinen als wesentliche Elemente die folgenden:

Während in einem Systeme eine Reaktion abläuft, sind in demselben nicht bloss die Ausgangsstoffe und die Endprodukte der Reaktion enthalten, sondern auch, wenn auch in ausserordentlich geringer Menge, nicht isolierbare Zwischenformen. Die Ausgangsstoffe verwandeln sich durch eine kontinuierliche Folge von Zwischenformen in die Endprodukte. Diese Zwischenformen (oder die Reaktionsbahnen, wie man kurz sagen kann) sind nicht zu jeder Zeit und an jedem Orte des Reaktionsgemisches dieselben. Wenn die Umlagerung von metastabilen Stoffen in stabile nicht freiwillig eintritt, so ist die Annahme möglich, dass die Umlagerung den Übergang in Zwischenformen erfordert, welchen eine höhere freie Energie zukommt als der Anfangsform. Bei Anlagerungsreaktionen, welche zugleich Umlagerung bewirken, kommen Zwischenformen vor, von denen aus das Eintreten der Umlagerung auch dann möglich ist, wenn sie vom Anfangszustande des umlagerungsfähigen Stoffes aus nicht von selbst eintreten kann. Es werden eben andere Reaktionsbahnen eröffnet, oder, mit anderen Worten, das anlagerungsfähige Reagens verändert die Art der Zwischenformen, die zum Umlagerungsprodukte führen.

Die dargelegte Auffassung befindet sich im Einklang mit der Auffassung von Skraup, dass das gleichzeitige Auftreten von Anlagerung und Umlagerung bei der katalytischen Umwandlung von Körpern mit Kohlenstoffdoppelbindung auf einem ursächlichen Zusammenhange der beiden Reaktionen beruht. Nur wird der Zusammenhang in anderer Weise aufgefasst. Ausserdem aber bildet sie eine Abänderung der

Wislicenusschen Auffassung, dass die Anlagerungsprodukte Zwischenprodukte der Umlagerung seien. Indem angenommen wird, dass zwar nicht die Anlagerungsprodukte selbst, wohl aber Zwischenformen der Anlagerungsreaktion Zwischenprodukte der Umlagerung sind, werden die Bedenken vermieden, welche der Wislicenusschen Auffassung entgegenstehen. Die Beständigkeit der Anlagerungsprodukte und der Charakter der Reaktionen als Nebenwirkungen (nicht Folgewirkungen) ist mit der Hypothese von der Rolle der Zwischenformen wohl vereinbar. Die Betrachtungen von Wislicenus über den Umlagerungsvorgang und die Konfigurationsbestimmung können auch bei der abgeänderten Auffassung im wesentlichen bestehen bleiben.

Bewirkt ein Reagens nur Anlagerung und keine Umlagerung, so hat man anzunehmen, dass bei keiner der bei der Anlagerungsreaktion möglichen Reaktionsbahnen eine Stelle existiert, von der die Fortsetzung der Reaktion im Sinne der Umlagerung eine grössere Abnahme der freien Energie bewirken würde.

Bewirkt der Katalysator nur Umlagerung, so ist das Entgegengesetzte anzunehmen. Jede der bei der Anlagerung möglichen Reaktionsbahnen enthält eine Stelle, von der aus die weitere Umwandlung im Sinne der Umlagerung die begünstigte ist.

Diese Auffassung scheint mir auf alle Umlagerungen der Körper mit Doppelbindung anwendbar zu sein, welche durch gelöste Katalysatoren bewirkt werden.

V. Die Hypothese der Zwischenformen in ihrer Beziehung zum Gesetze der Umwandlungsstufen und zum chemischen Gleichgewichte.

Wenn die Zwischenformen weder isolierbar, noch in Lösung mittels physikalischer Methoden nachweisbar sind, so beweist dies, dass die Reaktionsbahnen mit sehr grosser Geschwindigkeit zurückgelegt werden. Dass die Reaktionen trotzdem langsam verlaufen, ist dann darauf zurückzuführen, dass (entsprechend den kinetischen Vorstellungen) jeweilig nur ein Teil der Molekeln in reaktionsfähigem Zustande ist, und dass bei polymolekularen Reaktionen die zur Reaktion nötigen Moleküle verhältnismässig selten in der für die Reaktion geeigneten Weise zusammentreffen.

Isolierbar oder in Lösung nachweisbar scheinen Zwischenformen nur zu sein, wenn sie bestimmten Konstitutions- oder Konfigurationsformeln entsprechen. Solche Zwischenformen sind die Estersäuren bei der Verseifung der Neutralester mehrbasischer Säuren.

Bei nachweisbaren Zwischenformen ist anzunehmen, dass sie einem

relativen Minimum oder wenigstens einem Wendepunkte der Kurve der freien Energie entsprechen, während dies bei den übrigen Gliedern der kontinuierlichen Reihe von Zwischenformen nicht der Fall ist. Die treibende Kraft ist proportional dem Gefälle der freien Energie; ist wenigstens für einen Teil der Zwischenform die treibende Kraft der Umwandlung Null, so muss sie nachweisbar sein.

Man sieht wohl, dass diese Betrachtungsweise in engem Zusammenhange mit dem von Ostwald[1]) aufgestellten Gesetze der Umwandlungsstufen steht, demzufolge ein chemisches Gebilde „beim Verlassen eines unbeständigen Zustandes nicht den beständigsten Zustand aufsucht, sondern den nächstliegenden, d. h. den (vorübergehend oder dauernd) beständigen, welcher von dem augenblicklichen aus mit dem geringsten Verlust von freier Energie erreicht werden kann". Wenn bei jeder Reaktion eine kontinuierliche Reihe von Zwischenstufen durchlaufen wird, so müssen jene Zwischenformen, welche auf der Reaktionsbahn liegen und nicht mit sehr grosser Geschwindigkeit weiter umgewandelt werden, vor dem Endprodukte nachweisbar sein.

Es muss schliesslich noch dem Einwande begegnet werden, dass die chemischen Gleichgewichte mit dieser Betrachtungsweise unvereinbar seien. Bei Gleichgewichten hat man sich vorzustellen, dass je nach dem zufälligen Zustande der Molekeln die möglichen Reaktionsbahnen teils im Sinne der einen, teils der anderen Reaktion fallende freie Energie haben, so dass beide Reaktionen nebeneinander möglich sind.

VI. Zur Theorie der katalytischen Wirkung.

Analog der katalytischen Umwandlung der Körper mit Kohlenstoffdoppelbindung kann man die Wirkung gelöster Katalysatoren auch in anderen Fällen auf Grund folgender Annahmen deuten: 1. Bei jeder Reaktion gehen die Molekeln durch kontinuierliche Reihen von Zwischenformen aus dem Anfangszustande in den Endzustand über. 2. Gelöste Katalysatoren verändern die bei der Reaktion zu durchlaufenden Zwischenzustände (die Reaktionsbahnen), indem sie selbst mit dem katalytisch beeinflussbaren Körper in Wechselwirkung zu treten beginnen[2]).

Je nachdem das Endprodukt der Reaktion zwischen dem Katalysator und dem katalytisch beeinflussten Körper auf der Reaktionsbahn der katalytisch beschleunigten Reaktion liegt oder nicht, handelt es sich

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, II, 444. 447.

[2]) Vergl. die Zusammenstellung der bisherigen Theorien über Katalyse in der schönen Arbeit von Bredig und Müller v. Berneck, Diese Zeitschrift **31**, 343 (1899).

um Folgewirkung oder Nebenwirkung. Falls das Endprodukt der Reaktion zwischen dem Katalysator und dem katalytisch beeinflussbaren Körper in messbarer Menge entsteht, lassen sich die beiden Fälle durch Beobachtung des zeitlichen Reaktionsverlaufes unterscheiden; nur bei Nebenwirkung ist ein konstantes Umwandlungsverhältnis möglich.

Über die Art der Reaktion zwischen dem Katalysator und dem katalytisch beeinflussbaren Körper wird man allerdings in vielen Fällen Annahmen machen müssen, die nur zu diesem Zwecke erfunden sind. Würde das in allen Fällen gelten, so hätte die ganze Auffassung keine wissenschaftliche Berechtigung. Aber im Falle der Umlagerung unter gleichzeitiger Anlagerung glaube ich gezeigt zu haben, dass die katalytische Wirkung des anlagerungsfähigen Körpers auf die Umlagerung lediglich mit Hilfe von Vorstellungen erklärbar ist, welche ohnedies auch zur Erklärung anderer Thatsachen angenommen sind. Es werden also mit Hilfe derselben Hypothesen verschiedenartige Erscheinungen erklärt; das genügt, um die Zulässigkeit (selbstverständlich aber nicht die Richtigkeit) der Betrachtungsweise darzuthun.

Katalysatoren, welche nur die Reaktionsbahnen, aber nicht den durchschnittlichen Zustand der Molekeln der Ausgangsstoffe ändern, wären zu sondern von solchen, welche auch die Beschaffenheit der nicht gerade in Reaktion befindlichen Molekeln verändern. Die Beeinflussung der durchschnittlichen Beschaffenheit sämtlicher Molekeln entspricht jenen Erscheinungen, welche als „Einfluss des Mediums" bekannt sind. Dieser Einfluss bethätigt sich ebensowohl bei den Reaktionsgeschwindigkeiten, wie beim optischen Drehungsvermögen[1]) und anderen konstitutiven Eigenschaften. Ein Stoff, der den Anfangs- und Endzustand der reagierenden Stoffe beeinflusst, muss naturgemäss auch auf die Zwischenstufen der Reaktion von Einfluss sein. In diesem Falle ist es denkbar, dass ein Katalysator eine Reaktion verzögert, ohne den Eintritt einer zweiten Reaktion zu bewirken. Diese Annahme kann jedenfalls nur gemacht werden, wenn die Menge des Katalysators wenigstens im Verhältnisse zur Menge eines der an der Reaktion beteiligten Stoffe nicht unerheblich ist.

Dagegen können katalytische Verzögerungen in homogener Lösung nicht durch die Annahme erklärt werden, dass der Katalysator neue Reaktionsbahnen eröffnet, indem er selbst mit den beteiligten Stoffen zu reagieren beginnt; die Vermehrung der möglichen Reaktionsbahnen kann nur eine Beschleunigung zur Folge haben. Wenn daher eine kata-

[1]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen (2. Aufl.) 210.

lytische Verzögerung nicht durch Beeinflussung des durchschnittlichen Anfangszustandes der Moleküle erklärt werden kann, so muss vielleicht eine Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und den Zwischenformen der Reaktion angenommen werden. Es ist gegenwärtig zwecklos, darauf näher einzugehen.

Für heterogene Katalysatoren wäre als folgerichtige Ergänzung der vorstehenden Anschauungen die Ansicht[1]) anzunehmen, dass die Kontaktsubstanz oder ihre Oberfläche als das Medium zu betrachten ist, in welchem die Reaktion vor sich geht. Die von Bredig und Müller v. Berneck beobachtete „Vergiftung" heterogener Katalysatoren (Platin) durch Spuren von Blausäure ist vielleicht als Veränderung der Oberfläche aufzufassen. Da nur die Veränderung einer ausserordentlich dünnen Oberflächenschicht angenommen werden muss, genügen sehr kleine Mengen des Giftes.

VII. Umwandlungsverhältnis der Temperatur.

Skraup hat bei der Umwandlung des Cinchonins gezeigt, dass das Umwandlungsverhältnis nicht bloss von der Zeit und der Säurekonzentration, sondern (zwischen 0 und 25°) auch von der Temperatur unabhängig ist.

Diese Erscheinung ist nicht ganz unerwartet. Wie van't Hoff[2]) hervorgehoben hat, ist der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstanten bei den meisten Reaktionen ein ziemlich gleichmässiger, indem ein Ansteigen der Temperatur um 10° eine Verdoppellung bis Verdreifachung der Konstanten bewirkt. Dass insbesondere der Einfluss der Temperatur auf die Umlagerung des Cinchonins und auf die Anlagerung ein ähnlicher sein werde, ist darum wahrscheinlich, weil an beiden Reaktionen dieselben Stoffe beteiligt sind.

Wie aus den Formeln am Schlusse des Abschnittes II dieser Mitteilung hervorgeht, ist das Umwandlungsverhältnis K gleich dem Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen. Seien diese Konstanten bei der Temperatur T k_1 und k_2, so sind sie unter der Annahme, dass beide Reaktionen von der Temperatur in der gleichen Weise beeinflusst werden, bei der Temperatur T_1, αk_1 und αk_2. Für das Umwandlungsverhältnis hat man $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\alpha k_1}{\alpha k_2}$, es ist also

[1]) Vergl. Bredig und Müller v. Berneck, Diese Zeitschr. **31**, 349 (1899); Bodenstein, Gasreaktionen der chemischen Kinetik. Leipzig, Engelmann 1899, S. 101. Es ist übrigens nicht nötig, dass alle katalytischen Vorgänge unter dieselbe Erklärung passen.

[2]) Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie I, 224.

von der Temperatur unabhängig, wenn der Temperatureinfluss auf beide Reaktionen gleich ist. Letzteres ist, wie erwähnt, auf Grund eines Analogieschlusses als wahrscheinlich annähernd zutreffend zu betrachten.

Die atomistisch-kinetischen Anschauungen führen noch entschiedener zur Unabhängigkeit des Umwandlungsverhältnisses von der Temperatur, wenn man annehmen kann, dass die Konfiguration der Moleküle und die in ihnen wirksamen Kräfte dieselben bleiben. Insolange die Temperaturerhöhung nicht die direkte Umlagerung oder andere neue Reaktionen ermöglicht, beginnt jede Umsetzung mit der Wechselwirkung von Cinchonin- und Halogenwasserstoffmolekeln; je nach den zufälligen Bewegungszuständen der Atome tritt Anlagerung oder Umlagerung ein. Die Temperaturerhöhung steigert die Atombewegungen, und zwar sowohl jene, welche die Umlagerung, als auch jene, welche die Anlagerung begünstigen, in gleicher Weise. Es ist also kein Grund vorhanden, warum eine Temperaturänderung das Verhältnis der Moleküle, welche der Anlagerung und der Umlagerung unterliegen, verändern sollte.

Zusammenfassung.

1. Aus dem von Skraup nachgewiesenen konstanten Umwandlungsverhältnisse ergiebt sich, dass die beiden bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Cinchonin eintretenden Reaktionen (Anlagerung und Umlagerung) Nebenreaktionen sind, an welchen dieselben Stoffe im selben Molekelverhältnisse beteiligt sind. Man kann annehmen, dass nicht dissociierte Halogenwasserstoffsäure addiert wird, und dass die Umlagerung durch die undissociierte Halogenwasserstoffsäure katalytisch beschleunigt wird.

2. Zwischen der Anlagerungs- und der Umlagerungsreaktion kann ein ursächlicher Zusammenhang angenommen werden auf Grund einer atomistisch-kinetischen Vorstellung, welche nur die Benutzung von bereits aus anderen Gründen angenommenen Hypothesen bedingt und auch mit der Unabhängigkeit des Umwandlungsverhältnisses von der Temperatur in Einklang steht.

3. Katalytische Beschleunigungen in homogener Lösung lassen sich durch die Annahme erklären, dass bei jeder chemischen Reaktion eine kontinuierliche Folge von Zwischenzuständen durchlaufen wird, und dass der Katalysator, indem er mit den reagierenden Körpern in Wechselwirkung tritt, die Art der Zwischenzustände derart verändert, dass die Reaktion ermöglicht oder beschleunigt wird.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik[1]). VI.

Das Härten, Anlassen und Schmieden der Metalle.

Von

P. Duhem.

(Mit 20 Figuren im Text.)

Erstes Kapitel.

Die säkularen Änderungen der Härtung.

§ 1. **Verschiedene chemische Änderungen, insbesondere Änderungen des roten Phosphors.**

Wir haben in meiner zweiten Abhandlung: „Über die dauernden Änderungen und die Thermodynamik“[2]), gesehen, dass die Umwandlung des löslichen Schwefels in unlöslichen bis in die kleinsten Einzelheiten durch die Gesetze der Hysteresis von der Form beherrscht wurde, von der in meiner Abhandlung V eine systematische Darstellung gegeben ist[3]). Es wäre überraschend, wenn die allotropische Änderung, welche den löslichen Schwefel in unlöslichen umwandelt, die einzige Änderung eines physikalischen Zustandes oder einer chemischen Konstitution wäre, welche diesen Gesetzen unterworfen ist. Wiewohl wir nun hierüber keine so ausführlichen und sorgfältigen Forschungen besitzen, wie sie Herr Gernez bezüglich der Zustandsänderungen des Schwefels geliefert hat, so giebt es doch gewisse Umwandlungen, welche denselben Regeln zu gehorchen scheinen. Hierzu scheinen uns die Änderungen des roten Phosphors zu gehören, über welche die Herren Troost und Hautefeuille[4]) wertvolle Angaben gemacht haben.

Aus den Untersuchungen dieser geschickten Beobachter geht nämlich hervor, dass der rote Phosphor, welcher sehr lange bei einer ge-

[1]) Übersetzt von G. Bredig.

[2]) Diese Zeitschr. **23**, 193 (1897).

[3]) Diese Zeitschr. **33**, 641 (1900).

[4]) Compt. rend. **78**, 748 (1874). — Ann. Chim. Phys. (5) **2**, 145 (1874).

wissen Temperatur erhitzt und dann auf gewöhnliche Temperatur zurückgebracht worden ist, sich in einem Zustande zeigt, welcher von der vorher auf ihn angewandten Temperatur abhängt. Dieser Zustand, welcher durch die Farbe, das Aussehen, die Dichte, den Dampfdruck und die Verbrennungswärme charakterisiert wird, ändert sich in stetiger Weise mit der Temperatur, durch welche er erzeugt worden ist.

Zum Vergleich wollen wir den krystallisierten roten Phosphor wählen, dessen Dichte 2·34 ist.

Der rote Phosphor des Handels hat eine Verbrennungswärme, welche pro Gramm um 568 Kalorien höher ist als die des krystallisierten roten Phosphors.

Der rote Phosphor, welcher 650 Stunden auf 265° erhitzt war, ist von prächtigem Rot und glasigem Bruch und erinnert in seinem Glanz an den des Realgars. Seine Dichte ist 2·148, seine Verbrennungswärme pro Gramm übersteigt diejenige des krystallisierten roten Phosphors um 320 Kalorien.

Nach einer Erhitzung von 540 Stunden auf 360° hat der rote Phosphor die Dichte 2·19, und seine Verbrennungswärme übersteigt die des krystallisierten roten Phosphors um 298 Kalorien.

Bei 440° dargestellt, hat der rote Phosphor eine Orangefarbe, sein Bruch ist matt und körnig.

Der bei 500° erhaltene hat die Dichte 2·293; seine Verbrennungswärme ist immer noch grösser als die des krystallisierten Phosphors.

Oberhalb von 500° wird der Phosphor wieder kompakt, seine Farbe ist lebhaft dunkelviolett.

Der bei 580° bereitete Phosphor hat einen muscheligen Bruch. Er scheint den Beginn einer teigigen Schmelzung erfahren zu haben; er schliesst häufig Krystalldrusen ein. Seine Verbrennungswärme ist ungefähr um 50 Kalorien kleiner als die des krystallisierten roten Phosphors.

Der Dampfdruck einer jeden Art von rotem Phosphor ist um so niedriger, je höher die Darstellungstemperatur dieser Art gewesen ist.

„Der rote Phosphor nimmt nicht sofort das besondere Aussehen an, das wir soeben angegeben haben. Er erhält dasselbe bei niedriger Versuchstemperatur langsam, schnell dagegen oberhalb 500°.

Die Arten, welche durch eine erneute Erhitzung von grosser Stundenzahl bei derselben Temperatur nicht mehr verändert werden, gehen in unmerklichen Abstufungen ineinander über, wenn man sie auf eine höhere, längere Zeit konstant gehaltene Temperatur bringt."

Es scheint wohl nach diesen letzten Beobachtungen, dass man es

mit einem Stoff zu thun hat, welcher bei jeder Temperatur einem natürlichen, dieser Temperatur charakteristischen Zustande zustrebt.

Herr Wilder D. Bancroft[1]) hat eine ganze Anzahl von isomeren Umlagerungen bei organischen Stoffen angeführt, welche ebenso den Gesetzen der Hysteresis unterworfen zu sein scheinen.

§ 2. Der Härtungsgrad eines Metalls.

Den grössten Teil der Änderungen, welche ein Metall oder eine Legierung durch Härtung oder Anlassen vom weichen Zustand in den harten und umgekehrt überführen, muss man Veränderungen chemischer Art, wie Verbindungen, Dissociationen, allotropischen Umlagerungen, zuschreiben. Man weiss, welche Rolle im Mechanismus der Härtung und des Anlassens beim Stahl die Bildung oder der Zerfall der Eisenkarburete spielt, deren Existenz man mit mehr oder weniger Berechtigung vermutet. Man weiss ebenso, dass Herr Osmond zu dem Schluss gekommen ist, dass das Eisen sich in zwei verschiedenen allotropen Formen zeigen könne, von denen die eine Form β im harten Eisen, die andere Form α im weichen Eisen vorwiegt.

Diese Zustandsänderungen gehören zweifellos in die Gruppe der von Hysteresis begleiteten Umwandlungen, für welche die Umwandlung des löslichen Schwefels in den unlöslichen uns ein heute dank den Forschungen von Gernez so ausführlich bekanntes Beispiel bietet, und für welche uns die Änderungen des roten Phosphors wahrscheinlich noch ein weiteres Beispiel zeigen. Aber wenigstens im Falle der verschiedenen Eisenkarburete (und diesen Fall haben die Ingenieure am vollständigsten untersucht) zeigen sich die chemischen Änderungen, welche die Wirkungen des Härtens und Anlassens verursachen, in einer viel grösseren Verwickelung, als die Umwandlung des löslichen Schwefels in unlöslichen.

Die Anzahl der möglichen Verbindungen und Dissociationen ist eine mehrfache. Allotropische Änderungen des Eisens und vielleicht des Kohlenstoffs begleiten sie. Schliesslich führen gewisse dieser Zustandsänderungen den Stoff aus dem Zustande einer homogenen Legierung in den Zustand einer Anhäufung heterogener Teilchen über. Der Versuch einer ausführlichen Analyse solcher so verwickelter und zuweilen trotz der Anstrengungen unzähliger Beobachter auch ungenügend bekannter Erscheinungen wäre sicher ein voreiliges Unternehmen. Wir wollen dasselbe nicht zu vollenden versuchen; wir wollen uns damit

[1]) Journ. of Physical Chemistry II. 143 (1898).

begnügen, die verschiedenen Besonderheiten zu untersuchen, welche ein ideal einfacher Fall aufweisen kann, welcher dem des Schwefels analog ist. Wir werden sehen, dass diese Untersuchung, so einfach sie ist, uns eine genügende Darstellung aller wesentlichen Erscheinungen liefert, welche die Härtung und das Anlassen der Metalle begleiten. Sie giebt uns eine skizzenhafte Zusammenfassung, für welche weitere Forschungen anscheinend nur die Einzelheiten genauer feststellen müssen, ohne das Gesamtbild zu ändern.

Wir werden uns also einen festen Körper denken, von welchem jedes Teilchen ein homogenes Gemenge von zwei chemisch gleich zusammengesetzten Stoffen, α und β, welche fähig sind, sich ineinander umzuwandeln. Diese beiden Stoffe α und β können zwei allotrope Zustände eines und desselben einfachen Stoffes oder zwei isomere Modifikationen einer und derselben Verbindung sein, oder der eine dieser beiden Stoffe kann auch eine Verbindung und der andere das Gemenge der Elemente sein, welche diese Verbindung bilden können.

Wir wollen annehmen, dass sich im Massenelement dM des untersuchten Körpers eine Masse $(1-x)\,dM$ des Stoffes α und eine Masse $x\,dM$ des Stoffes β befinden. Der Wert des Bruchteils x wird den chemischen Zustand der elementaren Masse dM kennzeichnen.

Wir wollen voraussetzen, dass es zur vollständigen Zustandsbestimmung des Massenelementes dM notwendig und zureichend ist, die chemische Variable x, das spezifische Volumen v und die Temperatur T zu kennen. Die äussere Bedingung bestehe nur in einem eindeutigen und konstanten Druck Π, so dass die Veränderlichen x und v normale Variablen sein werden.

Wir werden schliesslich annehmen, dass die Variable x mit Hysteresis behaftet sei, dass aber die Variable v davon frei sei. Wir werden dann also von den Formeln Gebrauch machen können, welche im Kapitel II meiner Abhandlung V: „Über die dauernden Änderungen und die Thermodynamik“[1]), aufgestellt worden sind.

Entsprechend der an jener Stelle[2]) getroffenen Übereinkunft werden wir die beiden Bezeichnungen α und β, welche zu den Stoffen gehören, deren Gemisch in veränderlichem Verhältnis das Massenelement dM bildet, so wählen, dass man die Ungleichung:

$$\lambda(x, \Pi, T) > 0 \qquad (1)$$

hat. Wir werden sehen, dass diese Übereinkunft folgenden Schluss

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 641 (1900).
[2]) Loc. cit. zweites Kapitel, § 4.

mit sich bringt: Wenn man einen Körper, welcher auf hohe Temperatur erhitzt und dann schroff abgelöscht worden ist, wieder anlässt, so vermindert sich die Variable x. Wir werden also sagen können, dass bei einer gegebenen Temperatur T und unter einem gegebenen Druck H ein Körper um so stärker gehärtet (abgeschreckt) ist, einen je grösseren Wert die Variable x hat.

Wir werden die Variable x als den Härtungsgrad des untersuchten Körpers bezeichnen können.

Es ist selten, dass man besondere chemische Methoden zur Messung von x besitzt. Es kann indessen vorkommen, dass man in qualitativer Weise die Änderungen von x experimentell verfolgen kann. Wir wollen uns nämlich vorstellen, dass man eine gewisse physikalische Eigenschaft des Körpers, welche Funktion der Variablen x, v und T ist, messen könnte. Da sich v durch die Gleichung [1]):

$$v = v_x(x, H, T) \tag{2}$$

als Funktion von x, H und T ausdrücken lässt, so lässt sich jene Eigenschaft selbst auch als Funktion der Variabeln x, H, T in der Form $f(x, H, T)$ darstellen. Wir wollen voraussetzen, dass der Sinn der Änderung der Funktion $f(x, H, T)$, wenn man sie als Funktion von x betrachtet, nur ein einziger sei, und dass dieser Sinn bekannt sei. Bei demselben Drucke H und bei derselben Temperatur T wollen wir verschiedene Proben des betrachteten Körpers oder verschiedene Zustände derselben Probe untersuchen. Durch Messung des Wertes der Funktion f für eine jede dieser Proben oder für einen jeden dieser Zustände werden wir ein Mittel erhalten, diese Proben oder diese Zustände in eine solche Reihe zu ordnen, dass der Wert der Variablen x von einem zum folgenden Gliede wächst.

Dieses Mittel wird allerdings nur einen beschränkten Wirkungsbereich haben, denn es gestattet nicht, die Werte von x in zwei Proben oder in zwei Zuständen zu vergleichen, wenn diese Proben oder diese Zustände nicht bei derselben Temperatur und demselben Drucke betrachtet werden. Aber obwohl seine Anwendung beschränkt ist, bleibt dieses Mittel doch sehr brauchbar. Mit seiner Hilfe hat Herr Gernez die dauernden Änderungen des Schwefels experimentell verfolgen können. Gleichwohl bot die Anwendung des betreffenden Mittels einige Verwickelung. Die angewandte Funktion $f(x, H, T)$ [Erstarrungsgeschwindigkeit des flüssigen Schwefels oder Umwandlungsgeschwindigkeit des krystallisierten Schwefels] änderte sich nämlich, als Funktion von x betrachtet, nicht nur in einem einzigen Sinne.

[1]) Loc. cit. Gleichung (4).

Die einfachste der Funktionen $f(x, \Pi, T)$, welche man wählen kann, ist die Funktion $v_x(x, \Pi, T)$. Diese Wahl ist in der That in zwei Untersuchungsreihen von äusserster Wichtigkeit für die Härtung und das Anlassen der Stoffe getroffen worden, nämlich bei den Forschungen von Herrn L. Marchis über die Ausdehnung des Glases und bei den Untersuchungen von Herrn Ch. Ed. Guillaume über die Ausdehnung der Nickelstahle.

Wir wollen annehmen, dass die Funktion $v_x(x, \Pi, T)$, wenn man x bei konstantem T und konstantem Π wachsen lässt, sich stets in demselben Sinne ändere. Bezüglich dieses Sinnes kann man aber zwei Annahmen machen:

1. Die Funktion $v_x(x, \Pi, T)$ kann eine wachsende Funktion von x sein:

$$\frac{\partial}{\partial x} v_x(x, \Pi, T) > 0. \tag{3}$$

Bei einem gegebenen Druck und einer gegebenen Temperatur ist der Körper umso weniger dicht, je grösser der Grad der Härtung ist. Diesen Fall zeigen der Stahl und die verschiedenen Eisenkarburete. Nach der in meiner früheren Abhandlung[1]) angenommenen Bezeichnungsweise ist also der Härtungsgrad eine Variable x.

2. Die Funktion $v_x(x, \Pi, T)$ kann eine abnehmende Funktion von x sein:

$$\frac{\partial}{\partial x} v_x(x, \Pi, T) < 0. \tag{3a}$$

Bei einem gegebenen Drucke und bei einer gegebenen Temperatur ist der Körper um so dichter, je grösser der Grad der Härtung ist. Diesen Fall zeigen das Nickel, die Eisennickelsorten und die Eisenmangane. Nach der in meiner vorangehenden Abhandlung angenommenen Bezeichnungsweise ist also hier der Härtungsgrad eine Variable y. Anstatt die Funktion $v_x(x, \Pi, T)$ als Kriterium anzuwenden, nehmen die Metallurgen oft als Funktion $f(x, \Pi, T)$ irgend eine elastische Eigenschaft, und besonders jene schlecht definierte Eigenschaft, welche sie Härte nennen. Bei gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen wächst die Härte im allgemeinen mit dem Härtungsgrad. Das Umgekehrte ist dagegen bei der Tamtam-Legierung der Fall.

Man kann ferner als Funktion $f(x, \Pi, T)$ den spezifischen Widerstand des untersuchten Körpers oder auch eine seiner thermoelektrischen

[1]) Abhandlung V, zweites Kapitel, § 2.

Eigenschaften wählen. Diese letztere Wahl haben die Herren Carl Barus und Vincent Strouhal bei ihren schönen Untersuchungen über das Anlassen des Stahles getroffen.

§ 3. Das Gebiet der säkularen Änderungen der Härtung.

Wenn man den Druck H und die Temperatur T ändert, so sind die Änderungen des Härtungsgrades x bestimmt durch die Gleichung[1]):

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, H, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \Phi(x, H, T)}{\partial x \partial T} dT + \frac{\partial^2 \Phi(x, H, T)}{\partial x \partial H} dH + \varphi(x, H, T) |dx| = 0. \quad (4)$$

In diesem Kapitel und in den beiden folgenden wollen wir besonders isobare Änderungen untersuchen. Der Druck H ist dann eine Konstante, welche wir in unseren Formeln fortlassen können, und die Beziehung (4) lässt sich auf die Form:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \Phi(x, T)}{\partial x \partial T} dT + \varphi(x, T) |dx| = 0 \quad (5)$$

bringen. Die aufsteigenden Linien sind durch die Differentialgleichung:

$$dx = \frac{\frac{\partial^2 \Phi(x, T)}{\partial x \partial T}}{\frac{\partial^2 \Phi(x, T)}{\partial x^2} + \varphi(x, T)} dT \quad (6)$$

und die absteigenden Linien durch die Differentialgleichung:

$$dx = \frac{\frac{\partial^2 \Phi(x, T)}{\partial x \partial T}}{\frac{\partial^2 \Phi(x, T)}{\partial x^2} - \varphi(x, T)} dT \quad (6a)$$

dargestellt. Wenn wir die Temperatur T als Abscisse und den Härtungsgrad x als Ordinate nehmen, so steigt in der Ebene TOx jede aufsteigende Isobare[2]) von links nach rechts an; jede absteigende Isobare senkt sich von rechts nach links.

In der Ebene TOx ist die natürliche Zustandslinie durch die Gleichung:

$$\varphi(x, T) = 0 \quad (7$$

dargestellt. Ihre Form kann nur vorausgesagt werden, wenn man die

[1]) Loc. cit. zweites Kapitel, Beziehung (12).
[2]) Loc. cit. zweites Kapitel, § 4.

Art kennt, welcher das System angehört. Wir wollen vorderhand voraussetzen, dass das System in dem ganzen untersuchten Gebiete zu derjenigen Art gehört, für welche die natürlichen Zustände stabile sind. Diese Einschränkung wird übrigens im Kapitel III wieder aufgehoben werden.

Wir wissen nun[1]), dass die natürliche Zustandslinie NN' von links nach rechts ansteigt (Fig. 1). Diese Linie teilt die Ebene in zwei Gebiete: Wir nehmen das System in einem Anfangszustand, welcher durch einen Punkt in der Ebene TOx oberhalb der Linie NN' dargestellt wird.

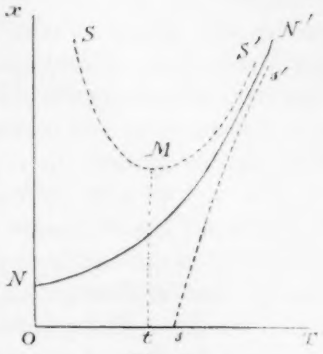


Fig. 1.

Wir wollen die Temperatur physikalisch konstant halten, so dass sie nur kleine Schwankungen um den praktisch konstanten Wert T herum erfährt. Der darstellende Punkt wird sich allmählich senken, um dem Punkte mit der Abscisse T auf der Linie NN' zuzustreben. Daher der folgende Satz:

Wir nehmen einen Körper, dessen Härtungsgrad bei der Temperatur T den Härtungsgrad im natürlichen Zustande bei derselben Temperatur übersteigt. Halten wir diesen Körper in einem Bade, dessen Temperatur physikalisch konstant und gleich T sei, so wird der Härtungsgrad desselben allmählich abnehmen und einem Grenzwerte der Härtung zustreben, welcher unabhängig vom Anfangszustande des Körpers und nur eine Funktion der Temperatur T ist. **Dieser Grenzwert der Härtung ist um so grösser, je höher die Temperatur T ist.**

Ebenso kann man den folgenden Satz aussprechen:

Wir nehmen einen Körper, dessen Härtungsgrad bei der Temperatur T kleiner sei, als der Härtungsgrad im natürlichen Zustande bei derselben Temperatur. Halten wir diesen Körper in einem Bade, dessen Temperatur physikalisch konstant und gleich T sei, so wird der Härtungsgrad desselben allmählich wachsen und einem Grenzwerte der Härtung zustreben, welcher unabhängig vom Anfangszustande des Körpers und nur eine Funktion der Temperatur T ist. **Dieser**

[1]) Loc. cit. Zweites Kapitel § 10.

Grenzwert der Härtung ist um so grösser, je höher die Temperatur ist, für einen und denselben Wert der Temperatur fällt er mit dem in dem vorangehenden Satze betrachteten Grenzwerte zusammen.

Wir wollen diese Sätze mit den Ergebnissen der klassischen Untersuchungen von Carl Barus und Vincent Strouhal[1]) vergleichen. Wir werden uns sogleich an einem scheinbaren Widerspruch stossen. Die Erklärung dieses Widerspruchs wird uns aber zur Aufdeckung einer Thatsache experimenteller Art führen, welche eine wesentliche Rolle bei der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von gehärteten Körpern führen wird.

Die Herren Carl Barus und Vincent Strouhal haben Stäbe von hartem Stahl verschiedene Zeiten bei den Temperaturen von siedendem Methylalkohol (66°), Wasser (100°), Anilin (185°) und von schmelzendem Blei (330°) gehalten. Mit einem thermoelektrischen Verfahren haben sie die Änderung des Härtungsgrades dieser Stahlstäbe untersucht und die folgenden Erscheinungen beobachtet:

Wenn ein Stab von hartem Stahl bei einer physikalisch konstanten Temperatur erhitzt wird, so vermindert sich der Härtungsgrad dieses Stabes zuerst schnell, dann immer langsamer. Dieser Härtungsgrad strebt einem Grenzwerte zu, welcher allein von der Temperatur des Anlassbades abhängt, dieser Grenzwert hängt nicht ab von dem anfänglichen Zustande des Stabes. So strebt ein Stab, welcher teilweise im siedenden Wasser angelassen und erst dann im Anilindampf gehalten wurde, demselben Grenzwerte der Härtung zu, wie ein direkt in den Anilindampf gebrachter Stab.

Bis hierher zeigt sich keine Abweichung zwischen der Theorie und der Erfahrung, jetzt aber taucht der Widerspruch auf: Carl Barus und Vincent Strouhal haben gefunden, dass zwischen den Temperaturen 66° und 330° der durch ein langes Anlassen erreichte Grenzwert der Härtung eine abnehmende Funktion der Temperatur war. Wenn man für jede Temperatur in der Ebene TOx eine Ordinate errichtete, welche den am Ende einer langen Anlassdauer erhaltenen Wert von x darstellte, so würde man eine Kurve SS' (Fig. 1) erhalten, welche bei den Temperaturen unter 350° oder 400° sich von links nach rechts herabsenkte.

Muss diese Linie SS' als die natürliche Zustandslinie betrachtet werden? Wenn dem so ist, so wäre der Verlauf dieser Kurve bei den

[1]) The electrical and magnetic properties of the iron carburets, p. 43 (Bull. of the United States Geological Survey, Nr. 14, 1885).

betrachteten Temperaturen in Widerspruch mit dem Gesetze der Verschiebung des natürlichen Zustandes durch Temperaturänderungen, also mit einem Gesetze, welches für die Systeme mit stabilen natürlichen Zuständen eine Folgerung unserer fundamentalen Hypothesen ist. Wir wollen nachsehen, ob die Linie SS' alle Kennzeichen zeigt, welche die natürliche Zustandslinie haben muss.

Wenn die Linie SS' die natürliche Zustandslinie wäre, so müsste das System, wenn wir es in einem anfänglichen Zustande, welcher durch einen Punkt in der Ebene unterhalb von SS' dargestellt wird, nehmen, und wenn wir es bei physikalisch konstanter Temperatur erhalten, sich in der Weise ändern, dass der darstellende Punkt beständig steigt und der Linie SS' zustrebt. Mit anderen Worten:

Wenn man einen Stahlstab nehmen würde, dessen Härtungsgrad kleiner ist als der Grenzwert der Härtung, welchen bei der Temperatur T das lange Anlassen des harten Stahls ergiebt, so müsste dieser Stahlstab, in einem Bade bei der Temperatur T gehalten, härter werden, bis er diesen selben Grenzwert erreicht hat.

Das ist aber nun nicht das Ergebnis der Versuche von Carl Barus und Vincent Strouhal: Nehmen wir einen Stahlstab, und lassen wir ihn in einem Bade bei der Temperatur T_1 an, bis er den Grenzwert der Härtung erreicht hat, der durch den Punkt mit der Abscisse T_1 auf der Kurve SS' dargestellt wird. Darauf bringen wir ihn auf eine Temperatur T, die niedriger als T_1 ist. Der anfängliche darstellende Punkt wird merklich unterhalb der Linie SS' sein. Nun nimmt aber der Stab, wenn er mehrere Stunden in einem Bade auf der Temperatur T gehalten wird, nicht wieder an Härtung zu; er erfährt keine Änderung.

Wir können daher den folgenden Satz aussprechen:

Die Linie SS' ist nicht die natürliche Zustandslinie.

Was ist nun die Bedeutung dieser Linie?

Das Bad, in welchem sich der dem Anlassen unterworfene Stab von hartem Stahl befindet, hat keine absolut konstante Temperatur. Die Temperatur, für welche T der Mittelwert ist, erfährt um diese Temperatur herum Schwankungen, deren Mittelwert $2a$ ist. n ist die mittlere Zahl dieser Schwankungen in der Zeiteinheit: Der darstellende Punkt senkt sich also zur natürlichen Zustandslinie NN' herab mit einer mittleren Geschwindigkeit v, welche man mit Hilfe einer ähnlichen Ableitung bestimmen kann, wie sie für die Gleichung (6) des Kapitels 2 der Abhandlung IV [1]) gedient hat. Da das Gebiet, wo sich

[1]) Diese Zeitschr. 28, 607 (1899).

der darstellende Punkt befindet, dasjenige ist, wo $\varphi(x, T)$ positiv ist, d. h. da das Gebiet links von der natürlichen Zustandslinie liegt, so wird man haben:

$$v = 2na \frac{\varphi(x, T)}{\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right) - [\varphi(x, T)]^2}. \tag{8}$$

Die von Strouhal und Barus bei den Temperaturen von 66, 100, 185 und 330° ausgeführten Versuche haben sie zu dem folgenden Schluss[1]) geführt:

„Der Härtegrad, der von einem Stabe aus extrahartem Stahle festgehalten wird, den man dem Anlassen unterwirft, hängt ab von der Temperatur des Anlassbades und von der Dauer des Aufenthaltes in diesem Bade. Der Einfluss der Zeit aber, welcher eine vorherrschende Wichtigkeit bei den tiefen Temperaturen hat, verschwindet mehr und mehr in dem Masse, als die Temperatur eine höhere ist. Die Anlasswirkung wird also um so schneller erreicht in dem Masse, als die Temperatur höher ist, aber sie wird niemals sofort erreicht."

Wir können, gestützt auf diese und auch auf alle die analogen Beobachtungen, welche bei den durch den Temperatureinfluss erzeugten dauernden Änderungen stattfinden (Änderungen des Schwefels, Nullpunktsverschiebung des Thermometers etc.), das folgende Gesetz aussprechen:

Es sei ξ der Wert von x, welcher dem zur Temperatur T gehörigen natürlichen Zustande entspricht. Sind n und a gegeben, so wird einem und demselben Werte des Überschusses $(x - \xi)$ ein Wert von v entsprechen, der um so grösser ist, je höher die Temperatur T selbst ist.

Es giebt eine untere Grenze der beobachtbaren Werte von v, welche um so kleiner ist:

1. je feiner die Hilfsmittel der Beobachtung sind,
2. je länger die Zeit ist, während welcher die Änderungen des Körpers der Beobachtung unterworfen werden.

Es sei u der Wert dieser unteren Grenze, mit Rücksicht auf die Mittel und die Dauer der Beobachtung, auf die man sich einzurichten vermag.

Die Linie $v = u$ wird sich nach dem vorstehenden Gesetze bei den tiefen Temperaturen äusserst weit von der natürlichen Zustandslinie entfernen müssen, um sich dieser um so mehr zu nähern, je höher die Temperatur steigt.

[1]) Loc. cit. Seite 55.

Wir können annehmen, dass die Linie SS' der Ort der Punkte ist, unterhalb deren die Änderung des Stahles zu langsam ist, um durch die Beobachtungsmittel wahrgenommen zu werden, über welche die Herren Barus und Strouhal verfügten, und im Verhältnis zu den von ihnen angewandten Versuchszeiten (einigen Stunden).

Der Zustand des Stahles, dessen darstellender Punkt sich unterhalb der Linie SS' befindet, ist aber nicht unveränderlich geworden. Die Härte dieses Stahles nimmt weiter ab, allerdings mit äusserster Langsamkeit. Diese Änderungen, welche nach einigen Stunden unmessbar klein sind, können nach einigen Jahren bemerkbar sein. So schroff auch die Abschreckung beim Härten eines Stahlbarren sein mag, so scheint doch die Einwirkung der gewöhnlichen Temperatur keine Änderung dieses Härtungszustandes hervorzubringen, wenn die Beobachtung nur wenige Stunden dauert. Aber am Ende von mehreren Jahren ist die Anlasswirkung bemerklich. Nach C. Barus[1]) „erzeugt die gewöhnliche Temperatur, wenn sie auf einen schroff abgeschreckten Stab eine gewisse Anzahl von Jahren einwirkt, eine Wirkung, welche derjenigen vergleichbar ist, die von einer Temperatur von 100^0 in einer gewissen Anzahl von Stunden erzeugt wird."

Man kann, um einen Ausdruck von C. Barus zu gebrauchen, sagen, dass das Gebiet zwischen den Linien SS' und NN' dasjenige sei wo der Körper eine säkulare Anlasswirkung erfährt.

Dieses Gebiet, dessen Vorhandensein eine grosse Wichtigkeit bei der Deutung der Eigenschaften abgeschreckter Körper hat, besitzt wesentlich die folgenden Merkmale:

1. In jedem Punkte dieses Gebietes schneiden sich eine aufsteigende und eine absteigende Linie, welche untereinander einen Winkel bilden, der äusserst nahe gleich π ist.

2. Sehr breit bei niedriger Temperatur, verengt sich dieses Gebiet mehr und mehr in dem Masse, als die Temperatur steigt.

3. Dieses Gebiet ist vom Gebiete der merklichen Anlasswirkungen nicht durch eine scharf bestimmte Linie getrennt. Die gemeinsame Grenze dieser beiden Gebiete hat eine Lage, welche von der Genauig-

[1]) The mechanism of solid viscosity, p. 79 (Bulletin of the United States Geological Survey, Nr. 94, 1892). Seit der Einreichung dieser Arbeit bei der belgischen Akademie hat Herr C. Barus neue feinere und genauere Untersuchungen veröffentlicht, welche vollständig die von mir soeben herangezogenen Versuchsergebnisse bestätigen. (Carl Barus, The secular softening of cold hard steel with remarks on electrical standards: Philos. Mag. (5) **44**, 486 (1897).

keit und der Dauer der Beobachtungen abhängt. In dem Masse, als man diese Genauigkeit und Dauer der Beobachtungen vergrössert, verengt sich das Gebiet der säkularen Anlasswirkungen und beginnt zu verschwinden.

4. Da die Linie SS', welche dieses Gebiet begrenzt, mit steigender Temperatur der natürlichen Zustandslinie NN' asymptotisch zustreben muss, und da disse Linie beständig von links nach rechts ansteigt, so kann die Linie SS' sich nicht beständig von links nach rechts herabsenken. Sie muss einen Punkt M mit der Abscisse t und dem Ordinatenminimum tM zeigen. Bei Temperaturen über t muss sie von links nach rechts ansteigen.

Unterhalb der natürlichen Zustandslinie NN' kann man natürlich eine von links nach rechts aufsteigende Linie ziehen, welche das rechts von dieser Linie ss' gelegene Gebiet, wo der Körper ein merkliches Anwachsen des Härtungsgrades zeigt, von dem Gebiete zwischen ss' und NN' trennt, wo der Härtungsgrad nur säkulare Steigerungen erfährt.

Das Gebiet der säkularen Anlasswirkungen und das Gebiet der säkularen Härtungswirkungen können zu einem einzigen Gebiete, dem Gebiete der säkularen Härtungsänderungen zusammengefasst werden. Dasselbe zeigt dieselben drei ersten wesentlichen Merkmale, wie das Gebiet der säkularen Anlasswirkungen. Infolge des ersten und des dritten dieser Merkmale ist es dem Gebiete analog, welches man bei Untersuchung der elastischen isothermen Veränderungen als Gebiet vollkommener Elastizität bezeichnet.

Wenn man die Lage der natürlichen Zustandslinie NN' und des Gebietes der säkularen Änderungen betrachtet, wie sie für uns nach den Untersuchungen von Barus und Strouhal zu zeichnen sind, so ist man von der Analogie überrascht, welche diese Lage mit der Anordnung zeigt, welche die Linie der echten Gleichgewichte zum Gebiete der falschen Gleichgewichte bei einer sich ohne Hysteresis aber mit Reibung abspielenden endothermen Änderung aufweist. Diese letztere Anordnung habe ich früher an anderer Stelle[1]) und Herr H. Pélabon[2]) ausführlich für den Fall der Bildung des Selenwasserstoffs aus flüssigem Selen und Wasserstoff angegeben. Diese beiden Anordnungen fallen zusammen, wenn man folgende Stücke sich entsprechen lässt:

[1]) P. Duhem, Traité élémentaire de mécanique chimique I, Seite 230.

[2]) Compt. rend. **124**, 360 (1897). — Mém. de la Soc. des scienc. phys. et nat. de Bordeaux (5) **3** (1898). — Sur la dissociation de l'acide sélénhydrique. Paris, (A. Hermann) 1898. — Diese Zeitschr. **26**, 659 (1898).

Änderungen	
mit Hysteresis	mit Reibung
Natürliche Zustandslinie.	Linie der echten Gleichgewichte.
Gebiet der säkularen Änderungen.	Gebiet der falschen Gleichgewichte.
Gebiet der merklichen Anlasswirkungen.	Gebiet, wo x notwendig abnimmt.
Gebiet der merklichen Härtungswirkungen	Gebiet, wo x notwendig zunimmt.

Diese Analogie ist aber keine Gleichheit. Man darf nicht, wie es einige Forscher, die über die Härtung des Stahles geschrieben haben, anzunehmen scheinen, die merklichen Unterschiede vergessen, welche zwischen den beiden Arten von Änderungen bestehen. So darf man nicht glauben, dass x im Gebiete der merklichen Anlasswirkungen nicht wachsen kann. Es ist nur das eine wahr, dass, wenn man, ausgehend von einer gegebenen Temperatur auf diese selbe Temperatur zurückkommt, nachdem man das System einer beliebigen Änderung unterworfen hat, während welcher der darstellende Punkt das Gebiet der Anlasswirkungen nicht verlässt, man sicher eine Verminderung der Variablen x haben wird.

Ferner ist, während im Gebiete der falschen Gleichgewichte ein System mit Reibung eine streng unveränderliche Zusammensetzung hat, die Zusammensetzung eines Systems mit Hysteresis bei einer gegebenen Temperatur im Gebiete der säkularen Änderungen veränderlich. Die Veränderung ist aber nur dann merklich, wenn die Temperatur eine sehr beträchtliche Anzahl von Schwankungen erfahren hat.

Schliesslich und vor allem darf man nicht vergessen, dass die Linien, welche das Gebiet der falschen Gleichgewichte bei einem Systeme mit Reibung begrenzen, thermodynamisch bestimmte sind, während die Linien, welche für ein System mit Hysteresis das Gebiet der säkularen Änderungen begrenzen, ihre Form und Lage ändern, je nach der Empfindlichkeit der Beobachtungsmethoden und der Zeitdauer der Versuche.

Jedenfalls aber spielt in einer grossen Anzahl von Fällen das Gebiet der säkularen Änderungen bei der Erörterung der Härtungs- und Anlasserscheinungen eine analoge Rolle wie das Gebiet der falschen Gleichgewichte bei der Erörterung der Dissociationserscheinungen. Die Untersuchung der von einer äusserst langsamen Abkühlung hervorgebrachten Wirkungen wird uns hierfür ein Beispiel liefern.

Wir wollen zunächst ein System mit Reibung betrachten, in welchem sich eine chemische Änderung abspielen kann, z. B. ein System aus Selen, Wasserstoff und Selenwasserstoff. Die Linie, welche das Ver-

bindungsgebiet vom Gebiete der falschen Gleichgewichte trennt, hat eine ähnliche Form, wie die Linie SMS' in der Fig. 1.

Wir nehmen an, dass das System, welches zuerst auf eine hohe Temperatur erhitzt worden ist, sich langsam abkühle. Der Punkt, welcher als Abscisse die Temperatur und als Ordinate den im System vorhandenen Bruchteil von Selenwasserstoff hat, wird zunächst seine Bahn um so näher an $S'M$ einschlagen, je langsamer die Abkühlung geschieht. Sodann wird diese Bahn die Linie SM, welche das Gebiet der falschen Gleichgewichte begrenzt, zwischen S und M treffen, und zwar um so näher am Punkte M, je langsamer die Abkühlung gewesen sein wird. Von diesem Augenblicke an, wird man die Temperatur des Systems weiter erniedrigen können, ohne seinen Gehalt an Selenwasserstoff zu verändern. Das System wird also einen Bruchteil an Selenwasserstoff enthalten, welcher grösser ist als die Ordinate des Punktes M, und welcher um so weniger von dieser verschieden sein wird, je langsamer die Abkühlung war.

Wir wollen nun ebenso die sehr langsame Abkühlung eines Eisen- oder Stahlstückes untersuchen, welches auf eine sehr hohe Temperatur gebracht worden ist.

Wir zeichnen entsprechend unseren Beobachtungsmitteln und der Grössenordnung unserer Versuchsdauer die Linie SMS'. Der darstellende Punkt des sehr langsam abgekühlten Stahles oder Eisens wird einen Weg einschlagen, welcher sich um so weniger von $S'M$ entfernen wird, je langsamer die Abkühlung geschieht. Dies wird so lange geschehen bis zu dem Augenblicke, wo die Bahn des darstellenden Punktes in das Gebiet der säkularen Anlasswirkungen eindringt, was in einem dem Punkte M um so näher liegenden Punkte der Linie SM geschehen wird, je langsamer die Abkühlung war. Von diesem Punkte an wird der darstellende Punkt deutlich eine absteigende Linie verfolgen.

Wenn man also im Gebiete der säkularen Härtungsänderungen die aufsteigende und die absteigende Linie zieht, welche sich im Punkte M schneiden und hier nahezu in eine und dieselbe Linie zusammenfallen, und wenn man einen Körper mit äusserster Langsamkeit von einer hohen Temperatur auf eine sehr niedrige abkühlt, und wenn man dann seine Temperatur noch weiter verändert, ohne ihn aber aus dem Gebiete der säkularen Härtungsänderungen heraustreten zu lassen, so wird sein darstellender Punkt ein wenig oberhalb jener Linie bleiben, wenigstens so lange man nicht ausserordentlich lange Zeiten untersucht. Nur durch eine säkulare Änderung wird er unter diese Linie herabgehen können.

Diese Linie bestimmt also den vollständig weichen Körper.

Wir wollen jetzt eine erste Anwendung der in diesem § dargelegten Grundsätze suchen. Diese Anwendung wird uns durch die Untersuchung der Eigenschaften der Eisennickelsorten geliefert werden.

Zweites Kapitel.

Die Eigenschaften der Legierungen von Eisen und Nickel[1]).

§ 1. Einleitung.

Zwecks Anwendung der von mir aufgestellten Grundsätze über die Härtung und das Anlassen der Metalle wollen wir nun eine kurze Darlegung der merkwürdigen Eigenschaften von Nickelstahlen geben, welche von verschiedenen Beobachtern, besonders von J. Hopkinson und von Ch. Ed. Guillaume[2]) festgestellt worden sind.

Die Änderungen dieser Eigenschaften sind für einen Nickelstahl von bestimmter Zusammensetzung mit chemischen Zustandsänderungen verknüpft. Der chemische Zustand soll nach Voraussetzung durch den Wert einer zwischen 0 und 1 veränderlichen Grösse y ausgedrückt werden.

Entsprechend den im vorangehenden Teile getroffenen Übereinkünften wollen wir diese Variable so wählen, dass, wenn sie bei konstanter Temperatur T und bei konstantem Druck Π innerhalb der Masse M der Legierung um dy wächst, die absorbierte Wärmemenge:

$$M\lambda(y, \Pi, T)\,dy$$

dasselbe Vorzeichen wie dy hat, was durch die Ungleichung:

$$\lambda(y, \Pi, T) > 0 \tag{1}$$

ausgedrückt wird.

Es sei v das spezifische Volumen der Legierung im Gleichgewicht. Wir wollen annehmen, dass die Variable v ganz frei von Hysteresis ist, so dass man[3]) zwischen v, y, Π und T eine Gleichung in bestimmten Ausdrücken:

$$v = u(y, \Pi, T) \tag{2}$$

hat. Wir werden alle Einzelheiten, welche die Ausdehnung der Nickelstahle zeigt, darstellen, indem wir annehmen, dass man:

---

[1]) Dieses Kapitel ist die Wiedergabe einer Schrift mit dem Titel: Sur les aciers au nickel irréversibles, welche in den „Mémoires de la Société des sciences phys. et nat. de Bordeaux“ (5) **4**, 452 (1898) veröffentlicht ist.

[2]) Recherches sur le nickel et ses alliages (Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève (4) **5**, 255 und 306 (1898).

[3]) Abhandlung V, zweites Kapitel: Gleichung (4).

$$\frac{\partial u(x, \Pi, T)}{\partial y} < 0 \qquad (3)$$

hat, d. h. nach der von uns benutzten Bezeichnungsweise[1]), dass die chemische Veränderliche eine Variable y ist.

Ausserdem ist die Legierung je nach dem Werte von y mehr oder weniger magnetisch. Der Versuch hat Herrn J. Hopkinson gezeigt, dass, wenn eine nicht magnetische Legierung sich bei gegebener Temperatur und bei gegebenem Drucke in eine magnetische umwandelte, das spezifische Volumen des Metalles zunahm. Dieses Merkmal führt in Verbindung mit der Ungleichung (3) zu dem folgenden Satze:

Ein Ferronickel von bestimmter Zusammensetzung wird unter bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen um so weniger magnetisch sein, einen je grösseren Wert die Variable y hat.

Dieser Satz gestattet in gewissen Fällen die Verwendung der magnetischen Eigenschaften, um den Sinn der dauernden Veränderungen von y zu erkennen.

Wenn wir mit der in der Ungleichung (1) ausgedrückten Übereinkunft die Annahme verbinden, dass die Nickelstahle Systeme der ersten Art sind, so werden wir[2]) wissen, dass in der Ebene TOy die natürliche Zustandslinie NN' (Fig. 2) von links nach rechts ansteigt.

Zu dieser Linie müssen wir die beiden Linien SS' und ss' hinzufügen, welche bezüglich der angewandten Beobachtungsmethode das Gebiet der säkularen Änderungen der Variablen y begrenzen. Die Linie ss' steigt beständig von links nach rechts an, die Linie SS' dagegen zeigt bei den tiefen Temperaturen einen Bogen SM, welcher sich von links nach rechts herabsenkt, dann eine Minimumordinate im Punkte M und schliesslich einen Bogen MS', welcher von links nach rechts ansteigt.

Ferner streben die beiden Linien MS' und ss' mit steigender Temperatur der natürlichen Zustandslinie NN' asymptotisch zu. Von einem gewissen Punkte P an kann man diese drei Linien als praktisch zusammenfallend betrachten.

Die Lage dieser Linien ändert sich mit der Zusammensetzung der untersuchten Legierung. Man kann hierfür folgende Regeln aufstellen, welche durch die Gesamtheit der Untersuchungen von Herrn Ch. Ed. Guillaume bestätigt worden sind:

---

[1]) Abhandlung V, zweites Kapitel, § 2.

[2]) Abhandlung V, zweites Kapitel, § 10.

1. Für alle Nickelstahle liegt die Temperatur T_0 des Punktes M sehr viel niedriger als die Temperatur des schmelzenden Eises, welche wir als die untere Grenze der bei den Versuchen angewandten Temperaturen nehmen.

2. Für die nickelarmen Stahle ist die Temperatur des schmelzenden Eises eine Temperatur T_i, welche erheblich niedriger als die Temperatur θ des Punktes P liegt. Bei den von Herrn Ch.-Ed. Guillaume untersuchten Temperaturen steigt die Linie SS' von links nach rechts an, aber das Gebiet der säkularen Änderungen von y ist sehr breit.

3. Für die nickelreichen Stahle ist die Schmelztemperatur des Eises eine Temperatur T_r, welche höher als die Temperatur θ des Punktes P liegt. Bei den von Ch.-Ed. Guillaume untersuchten Temperaturen ist das Gebiet der säkularen Änderungen von y praktisch gleich Null.

4. Für die Stahlsorten, deren Gehalt an Nickel um 25 % herum ist, liegt die Schmelztemperatur des Eises nahe bei der Temperatur θ des Punktes P.

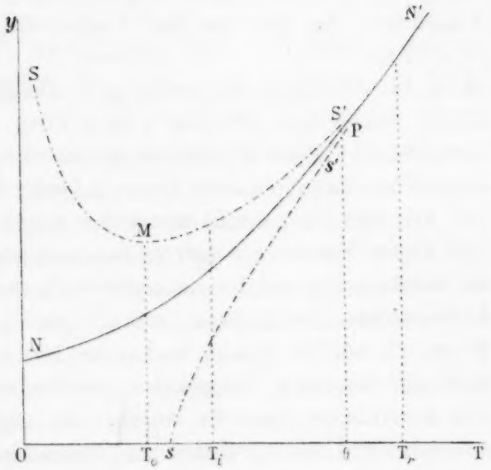


Fig. 2.

Mit Herrn Ch.-Ed. Guillaume wollen wir den Stahlsorten, deren Nickelgehalt kleiner als 25 % ist, den Namen „nichtumkehrbare Legierungen“ und den Legierungen, deren Nickelgehalt höher als 25 % ist, den Namen „umkehrbare Legierungen“ geben.

§ 2. Die umkehrbaren Stahle.

Die Untersuchung der umkehrbaren Stahle scheint besonders einfache Ergebnisse zu liefern. Herr L. Marchis[1]) hat schon gezeigt, wie die Theorie der dauernden Anderungen von diesen Resultaten Rechenschaft zu geben gestattet. Wir wollen ihre Darlegung kurz wieder aufnehmen.

[1]) Sur les modifications permanentes du verre et le déplacement du zéro des thermomètres. Schlussnote (Mém. de la Scienc. phys. et nat. de Bordeaux (5) 4, 437 (1898)).

Wenn man einen umkehrbaren Stahl eine genügend lange Zeit bei einer physikalisch konstanten Temperatur erhält, d. h. bei einer Temperatur, welche innerhalb kleiner Beträge um einen gegebenen Mittelwert T herum schwankt, so wird der Stahl offenbar in den natürlichen Zustand gelangen, welcher zur Temperatur T gehört. Man wird dann also:

$$y = \eta(T) \tag{4}$$

haben, wo man mit $\eta(T)$ die Ordinate der natürlichen Zustandslinie in der Ebene TOy bei der Temperatur T bezeichnet.

Das spezifische Volumen der Legierung wird dann einen Wert:

$$v = u[\eta(T), T] = U(T) \tag{5}$$

einnehmen, der nur von der Temperatur allein abhängen wird. Die Gleichung:

$$v = U(T)$$

stellt die Gleichung der natürlichen Zustandslinie dar. Es ist dies die Linie, welche man offenbar ziehen wird, wenn man experimentell das spezifische Volumen der Legierung bei verschiedenen Temperaturen nach einem Verweilen von einiger Dauer auf jeder dieser Temperaturen bestimmt.

Die Theorie[1]) macht uns keine Angabe über den allgemeinen Verlauf dieser Kurve. Sie lehrt uns nur, dass in der Nähe eines Punktes, bei welchem die stabilen natürlichen Zustände den instabilen Zuständen Platz machen, die fragliche Linie sich von links nach rechts herabsenkt. Wenn ein solcher Punkt vorhanden ist, so liegt er sicher weit oberhalb der höchsten Temperatur, welche von den Messungen von Ch.-Ed. Guillaume erreicht wurde. Es giebt also keinen Widerspruch zwischen der Theorie und dem von diesen Messungen begründeten Gesetze:

In der Ebene TOv steigt die natürliche Zustandslinie von links nach rechts an.

Wenn wir die mögliche magnetische Hysteresis der umkehrbaren Stahle vernachlässigen, so sehen wir, dass die magnetische Permeabilität einer Legierung von gegebener Zusammensetzung eine Funktion von y und T, also $\mu(y, T)$ ist. Wenn wir die Legierung bei jeder Temperatur T genügend lange Zeit verweilen lassen, bevor wir ihre magnetische Permeabilität messen, so wird y offenbar den Wert $\eta(T)$ erhalten haben, und die magnetische Permeabilität wird einen Wert:

$$\mu[\eta(T), T] = m(T)$$

besitzen, welcher nur von der Temperatur allein abhängen wird, was mit den Versuchen von Herrn Ch.-Ed. Guillaume und von Herrn Dumont[2]) übereinstimmt.

[1]) Abhandlung V, zweites Kapitel, § 10.

[2]) Recherches sur les propriétés magnétiques des aciers au nickel (Archives des scienc. phys. et nat. de Genève (4) **5**, 331 (1898).

Wir haben aus den Versuchen von Herrn Hopkinson ersehen, dass μ eine abnehmende Funktion von y war, und wir wissen, dass $\eta(T)$ eine wachsende Funktion von T ist. Folglich wissen wir, dass im zweiten Gliede der Gleichung:

$$\frac{dm(T)}{dT} = \frac{\partial\mu(\eta, T)}{\partial\eta}\,\frac{d\eta(T)}{dT} + \frac{\partial\mu(\eta, T)}{\partial T},$$

der erste Ausdruck negativ ist, wir wissen aber nichts über das Vorzeichen des zweiten Ausdruckes. Nur der Versuch kann uns das Vorzeichen von $\frac{dm(T)}{dT}$ kennen lehren. Die Versuche von Herrn Hopkinson, von Herrn Ch.-Ed. Guillaume und von Herrn Dumont führen zu dem folgenden Gesetze:

Die magnetische Permeabilität $m(T)$ wird kleiner, wenn die Temperatur wächst. Oberhalb einer gewissen Temperatur wird sie verschwindend klein.

Die Abnahme der magnetischen Permeabilität $m(T)$ vollzieht sich mit vollständiger Stetigkeit. Nichts spricht dafür, dass die Temperatur, von welcher an $m(T)$ verschwindend klein wird, einer plötzlichen Umwandlung der Legierung entspricht. Diese Temperatur ist um so höher, je reicher die Legierung an Nickel ist.

Wenn eine Legierung von Eisen und Nickel von einer höheren oder niedrigeren Temperatur aus schnell auf eine gegebene Temperatur T gebracht wird, so befindet sie sich nicht vom ersten Augenblick an in dem natürlichen Zustande, welcher der Temperatur T entspricht. Unter dem Einflusse unvermeidlicher kleiner Schwankungen der Temperatur T ändert sich also y in der Weise, dass es sich $\eta(T)$ nähert.

Wenn der anfängliche Wert von y niedriger als $\eta(T)$ ist, so wächst y, und v, dessen anfänglicher Wert höher als $U(T)$ war, wird kleiner. Wenn der anfängliche Wert von y höher als $\eta(T)$ ist, so wird y kleiner, und v, dessen anfänglicher Wert kleiner als $U(T)$ war, wächst.

Für eine Legierung von gegebener Zusammensetzung und für einen gegebenen absoluten Wert von $[v - U(T)]$ geschieht die soeben besprochene Veränderung nach den Versuchen von Herrn Guillaume um so schneller, je höher die Temperatur ist. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem, was alle Physiker festgestellt haben, welche von der Wärme erzeugte dauernde Änderungen untersuchten.

Bei den tiefen Temperaturen ist diese Veränderung eine äusserst langsame, wenn der absolute Wert von $[v - U(T)]$ klein ist, was darauf hinauskommt, dass man sagt: Das Gebiet der säkularen Änderungen

von y ist bei diesen Temperaturen sehr eng, ist aber nicht absolut verschwindend, wie wir es der Einfachheit wegen vorausgesetzt haben.

Für eine gegebene Temperatur ist diese Änderung um so langsamer, je reicher der Stahl an Nickel ist.

Der Verlauf der aufsteigenden und absteigenden Linien in der Ebene TOv muss durch den Versuch erforscht werden. Herr Ch.-Ed. Guillaume hat unter allen Umständen das folgende Gesetz festgestellt:

Eine umkehrbare Legierung, welche man schnell erhitzt, dehnt sich aus. Eine umkehrbare Legierung, welche man schnell abkühlt, zieht sich zusammen.

Dieser Satz lässt sich noch in der folgenden Weise aussprechen:

In der Ebene TOv steigen die aufsteigenden Linien von links nach rechts an, die absteigenden Linien senken sich von rechts nach links herab.

Diese Kenntnis zieht[1]) in Verbindung mit dem, was wir schon über die natürliche Zustandslinie wissen, den folgenden Satz nach sich:

Die aufsteigende Linie, welche durch einen Punkt der natürlichen Zustandslinie in der Ebene TOv hindurchgeht, überschreitet dieselbe in der Weise, dass sie von dem Teile der Ebene unterhalb der natürlichen Zustandslinie auf den Teil der Ebene oberhalb derselben übergeht. Die absteigende Linie durchschneidet die natürliche Zustandslinie in umgekehrter Richtung.

Denken wir uns, dass eine Legierung bei der Temperatur T_0 (Fig. 3) den natürlichen Zustand N_0 erreicht habe. Wir wollen die Temperatur schnell von T_0 auf T_1 erhöhen. Der darstellende Punkt wird die aufsteigende Linie N_0M_1 verfolgen. Der Punkt M_1 wird sich oberhalb der natürlichen Zustandslinie befinden. Einer physikalisch konstanten Temperatur T_1 überlassen, wird die Legierung sich in der Weise ändern, dass sie dem natürlichen Zustande N_1 zustrebt. Sie wird sich zusammenziehen.

Im Gegensatz hierzu wollen wir nun, ausgehend vom Zustande N_0, die Temperatur von T_0 auf T_2 erniedrigen. Der darstellende Punkt wird die absteigende Linie N_0M_2 verfolgen; er wird nach M_2 unterhalb der natürlichen Zustandslinie kommen. Der physikalisch konstanten Temperatur T_2 überlassen, wird die Legierung sich ausdehnen, so dass sie dem natürlichen Zustande N_2 zustrebt.

Ist dieser Zustand erreicht, und erniedrigen wir von neuem die Temperatur von T_2 auf T_3, so wird der darstellende Punkt die ab-

[1]) Abhandlung V, zweites Kapitel, § 14.

steigende Linie $N_2 M_3$ verfolgen, welche ihn nach M_3 unterhalb der natürlichen Zustandslinie führen wird. Der physikalisch konstanten Temperatur T_3 überlassen, wird sich die Legierung von neuem ausdehnen.

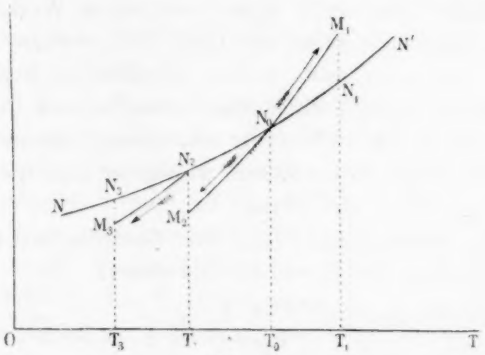


Fig. 3.

Diese Ausführungen stimmen mit den von Herrn Guillaume über die umkehrbaren Legierungen gemachten Beobachtungen überein:

„Wenn ein Stab dieser Legierungen," sagt er, „nach dem Schmieden an der Luft abgekühlt worden ist, so erfährt er bei jeder Temperatur, welche niedriger ist als der Anfangspunkt der Rückkehr in den magnetischen Zustand, eine Verlängerung, deren Geschwindigkeit von der jeweiligen Temperatur und von der vorherigen Behandlung des Barrens abhängt. Je höher die Temperatur ist, um so schneller ist, wenn nur diese Temperatur unterhalb der Temperatur der vollständigen Entmagnetisierung bleibt, im Anfang die Änderung, um so schwächer ist aber auch die schliessliche Verlängerung.

Ein Stab, welcher bei einer bestimmten Temperatur einen bestimmten Endzustand erreicht hat, beginnt wieder sich zu verlängern, wenn man ihn auf eine tiefere Temperatur bringt. Umgekehrt geht ein Barren, wenn er seine schliessliche Länge bei einer niedrigen Temperatur erreicht hat, wieder zurück und verkürzt sich beim Erhitzen. Er dehnt sich zuerst zu der gleichen Zeit aus, während welcher seine Temperatur steigt; wenn dann aber die Temperatur konstant geworden ist, verkürzt sich der Barren ein wenig."

§ 3. Nichtumkehrbare Legierungen.

Um die Eigenschaften der nicht umkehrbaren Legierungen darzulegen, werden wir annehmen, dass der von den Versuchen erforschte Teil der Ebene TOy in zwei Gebiete zerfällt, nämlich in ein Gebiet,

wo die Variable y nur säkulare Änderungen zulässt, und wo folglich die sich in einem Punkte kreuzenden aufsteigenden und absteigenden Linien miteinander einen sehr kleinen Winkel bilden, und in ein zweites Gebiet, wo die in einem Punkte sich kreuzenden aufsteigenden und absteigenden Linien miteinander einen bestimmten Winkel bilden. Wir werden ferner annehmen, dass die Linie SS', welche die beiden Gebiete trennt, von links nach rechts schneller ansteigt, als die aufsteigenden Linien, welche durch diese verschiedenen Punkte hindurchgehen, dass ferner das Gebiet der säkularen Änderungen von y und folglich die natürliche Zustandslinie, welche in diesem Gebiete gezogen ist, unterhalb der Linie SS' liegen.

Wir wollen einen Punkt (T, y) der Ebene betrachten. In diesem Punkte kreuzen sich eine durch die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(y, T)}{\partial y \, \partial T} \, dT + \frac{\partial^2 \Phi(y, T)}{\partial y^2} \, dy + \varphi_y(y, T) \, dy = 0 \qquad (6)$$

dargestellte aufsteigende Linie und eine durch die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(y, T)}{\partial y \, \partial T} \, dT + \frac{\partial^2 \Phi(y, T)}{\partial y^2} \, dy - \varphi_y(y, T) \, dy = 0 \qquad (6a)$$

dargestellte absteigende Linie, wobei $\Phi(y, T)$ das thermodynamische Potential bei dem betrachteten konstanten Drucke und $\varphi_y(y, T)$ der Hysteresiskoëffizient ist.

Es seien α der Winkelkoëffizient der Tangente an die aufsteigende und δ der Winkelkoëffizient der Tangente an die absteigende Linie im betrachteten Punkte. Wir werden haben:

$$\alpha - \delta = \frac{2 \, \dfrac{\partial^2 \Phi(y, T)}{\partial y \, \partial T} \, \varphi_y(y, T)}{\left[\dfrac{\partial^2 \Phi(y, T)}{\partial y^2}\right]^2 - \left[\varphi_y(y, T)\right]} = V(y, T). \qquad (7)$$

Die Betrachtung dieser Funktion $V(y, T)$ ist wichtig.

Denken wir uns nämlich, dass die Temperatur innerhalb kleiner Beträge um einen konstanten Mittelpunkt T herum schwankt; a sei die mittlere Amplitude einer Doppelschwankung der Temperatur, n sei die mittlere Anzahl der Doppelschwankungen in der Zeiteinheit. Die Geschwindigkeit $\dfrac{dy}{dt}$ der scheinbar freiwilligen Änderung, welche die Variable y erfährt, ist das Produkt dreier Faktoren:

1. der mittleren Anzahl n der Schwankungen in der Zeiteinheit,
2. der mittleren Amplitude a der Schwingungen,
3. des Faktors $V(y, T)$.

Man kann also sagen, dass bei einer gegebenen Regulierung des Bades für physikalisch konstante Temperatur, in welchem sich das System befindet, die Umwandlungsgeschwindigkeit des Systems proportional zu $V(y, T)$ ist.

Die Funktion $V(y, T)$ ist streng Null im natürlichen Zustande, sie ist äusserst klein, wenn der Punkt (T, y) sich im Gebiete der säkularen Änderungen von y befindet.

Der Verlauf dieser Funktion in dem Gebiete, wo y in nicht säkularer Weise wächst, ist für den Fall des Stahles von den Herren Barus und Strouhal untersucht worden. Für einen gegebenen Wert von T hat $V(y, T)$ einen negativen Wert; sein absoluter Wert ist eine wachsende Funktion von y. Streng gleich Null für den Wert η von y, welcher dem natürlichen Zustande entspricht, bleibt dieser absolute Wert äusserst klein, solange sich der darstellende Punkt im Gebiete der säkularen Änderungen befindet, dann beginnt er schnell zu wachsen. Die Linie $V = V(y, T)$ hat den von der Fig. 4 dargestellten Verlauf.

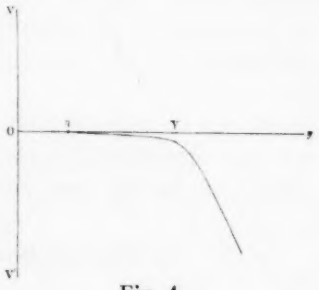


Fig. 4.

Je höher die Temperatur ist, um so schroffer ist der Übergang des sehr wenig geneigten Teiles der Kurve zu dem sehr steilen Teile derselben. Für eine genügend hohe Temperatur zeigt die Kurve deutlich die Form eines Stückes einer Geraden, welches nahezu mit der Axe Oy zusammenfällt, und welches sich von einem gegebenen Werte $Y(T)$ für y an in einer anderen sehr steilen und zur Axe OV fast parallelen Geraden fortsetzt. Der Kurvenbogen, welcher diese beiden fast geradlinigen Teile verbindet, ist äusserst kurz.

In der Ebene TOy trennt die durch die Gleichung:

$$y = Y(T) \tag{8}$$

dargestellte Linie SS' das Gebiet der säkularen Änderungen von y von einem Gebiete, wo die Änderungen von y äusserst schnelle sind.

Wir werden annehmen, dass dieser Verlauf der Funktion $V(y, T)$ derjenige ist, welcher sich bei den nichtumkehrbaren Nickelstahlen zeigt.

Wir wollen nun für eine solche Legierung in der Ebene TOy die Bahn zeichnen, welche der darstellende Punkt dieser Legierung einschlagen wird, wenn man die Temperatur ändert.

Man hat diese Legierung geschmiedet und lässt sie erkalten. Der darstellende Punkt verfolgt zunächst eine absteigende Linie AB (Fig. 5),

welche das Gebiet der säkularen Änderungen von y durchschneidet. Die absteigenden Linien sind alle durch die Differentialgleichung:

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - \varphi_y\right) dy + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial T} dT = 0 \qquad (6a)$$

dargestellt. Im Gebiete der säkularen Änderungen ist aber φ_y sehr klein, und die Bahn AB ist sehr nahe dargestellt durch die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} dy + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial T} dT = 0. \qquad (9)$$

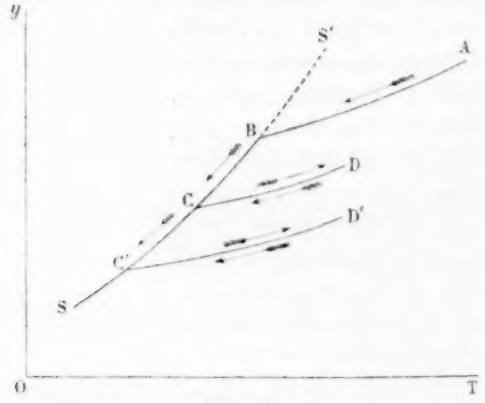


Fig. 5.

Dies bleibt so bis zu dem Augenblicke, wo der darstellende Punkt zum Punkte B gelangt, dessen Ordinate $y = Y(T)$ ist, d. h. bis zu dem Augenblicke, wo die absteigende Linie die Linie SS' trifft. Von diesem Augenblicke an würde der darstellende Punkt der durch die Differentialgleichung (6a) dargestellten Linie weiter folgen, wenn die Abkühlung äusserst schnell wäre. Wenn aber die Abkühlung nicht äusserst rasch ist, so werden infolge des Ganges der Funktion $V(y, T)$ die kleinen Unregelmässigkeiten in den Temperaturänderungen, die kleinen unvermeidlichen abwechselnden Erwärmungen und Abkühlungen den darstellenden Punkt dazu zwingen, eine von der durch Gleichung (8) dargestellten Linie SS' sehr wenig verschiedene Bahn zu verfolgen. Wir werden so den darstellenden Punkt bis nach C führen.

Denken wir uns die Legierung nach der Ankunft in diesem Punkte einer Temperaturerhöhung unterworfen. Ihr darstellender Punkt wird eine aufsteigende Linie beschreiben, welche durch die Gleichung (6) dargestellt wird. Weniger steil von links nach rechts ansteigend, als

die Linie SS', wird diese aufsteigende Linie CD unmittelbar in das Gebiet der säkularen Änderungen von y eindringen, so dass sie sehr nahe die Differentialgleichung (9) erfüllen wird.

Wir verfolgen diese aufsteigende Linie CD bis zu einem Punkte D, welcher noch im Gebiete der säkularen Änderungen von y liegt. Alsdann wollen wir die Legierung abkühlen. Der darstellende Punkt wird der vom Punkt D ausgehenden absteigenden Linie folgen. Da sich dieser Punkt im Gebiete der säkularen Schwankungen von y befindet, so wird diese absteigende Linie nahezu die Differentialgleichung (9) erfüllen und folglich nahezu mit der Linie DC zusammenfallen. Der darstellende Punkt wird dieser Linie bis zum Punkte C folgen. Von diesem Punkte an wird er von neuem einen Bogen CC' der Linie SS' beschreiben.

So also wird sich die Bahn des darstellenden Punktes in der Ebene TOy, wenn die Legierung aufeinanderfolgenden Abkühlungen und Erhitzungen unterworfen wird, aus zwei Arten von Linien zusammensetzen:

1. aus der Linie SS', welche durch die Gleichung:

$$y = Y(T) \tag{8}$$

dargestellt wird. Diese Linie wird nur in einer einzigen Richtung, nämlich in absteigender, durchlaufen.

2. Aus Linien, wie BA, CD, $C'D'$ . . ., welche von der Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} dy + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial T} dT = 0 \tag{9}$$

dargestellt werden, oder wenigstens aus Teilen dieser Linien, welche sich im Gebiete der säkularen Änderungen von y befinden. Jede dieser Linien kann ebenso gut im aufsteigenden wie im absteigenden Sinne durchlaufen werden.

Wir wollen jetzt die Bahn des darstellenden Punktes in der Ebene TOv untersuchen, wenn die Beziehung zwischen dieser Ebene und der Ebene TOy durch die Gleichung:

$$v = u(y, T) \tag{2}$$

bestimmt ist.

Diese Bahn wird enthalten:

1. Die Linie $\sigma\sigma'$ (Figur 6), welche der Linie SS' entspricht. Setzt man:

$$u[Y(T), T] = W(T), \tag{10}$$

so ist diese Linie bestimmt durch die Gleichung:

$$v = W(T) \tag{11}$$

Aus der Ungleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial y} < 0 \tag{3}$$

kann man leicht schliessen, dass jedem Punkte in der Ebene TOy, welcher sich unterhalb der Linie SS' befindet, ein Punkt in der Ebene TOv entspricht, welcher über der Linie $\sigma\sigma'$ liegt, und umgekehrt. In der Ebene TOv liegt also das Gebiet der säkularen Änderungen oberhalb der Linie $\sigma\sigma'$. Der darstellende Punkt kann die Linie $\sigma\sigma'$ nur in dem Sinne durchlaufen, welcher einer Temperaturerniedrigung entspricht.

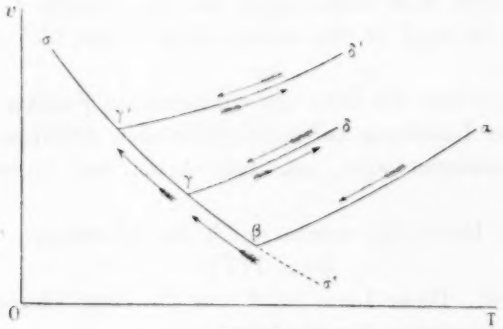


Fig. 6.

2. Die Linien $\alpha\beta$, $\gamma\delta$, $\gamma'\delta'$ . . ., welche den Linien AB, CD, $C'D'$ . . ., bezüglich entsprechen. Diese Linien sind nur im Gebiete der säkularen Änderungen gezogen, d. h. oberhalb der Linie $\sigma\sigma'$. Eine jede von ihnen kann ebensowohl im Sinne steigender wie fallender Temperaturen durchlaufen werden.

Die Ungleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial y} < 0, \tag{3}$$

führt ohne Mühe zu dem folgenden Schlusse:

Ebenso wie in der Ebene TOy eine jede der Linien AB, CD, $C'D'$, . . . oberhalb der ihr nachfolgenden liegt, so liegt in der Ebene TOv eine jede der Linien $\alpha\beta$, $\gamma\delta$, $\gamma'\delta'$, . . . unter den ihr nachfolgenden.

Man kann die Folgerungen der Ungleichung (3) noch in einer etwas verschiedenen Form ausdrücken.

Der Winkelkoëffizient der Tangente an die Kurve $\sigma\sigma'$ in einem beliebigen ihrer Punkte hat nach den Gleichungen (10) und (11) als Wert:

$$\frac{dW(T)}{dT} = \frac{\partial u}{\partial T} + \frac{\partial u}{\partial y}\frac{dY(T)}{dT}.$$

Der Winkelkoëffizient der Tangente an eine der Kurven, wie $\gamma\delta$, hat infolge der Gleichungen (2) und (9) als Wert:

$$\frac{dv}{dT} = \frac{\partial u}{\partial T} - \frac{\partial u}{\partial y}\frac{\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial T}}{\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}}.$$

Wir haben aber vorausgesetzt, dass in der Ebene TOy die Linie SS' in jedem ihrer Punkte steiler von links nach rechts anstieg, als die aufsteigende Linie, welche durch diesen Punkt geht. Man hat also in jedem Punkte der Linie SS':

$$\frac{dY(T)}{dT} > -\frac{\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial T}}{\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}},$$

worin übrigens beide Glieder dieser Ungleichung positiv sind. Daher fordert die Ungleichung (3), dass man in jedem Punkte der Linie $\sigma\sigma'$ habe:

$$\frac{dv}{dT} > \frac{dW(T)}{dT}.$$

Mehr liefert uns die Theorie nicht. Nur der Versuch allein lehrt uns, dass $\frac{dv}{dT}$ positiv und $\frac{dW(T)}{dT}$ negativ ist.

Um die vorstehenden Ergebnisse mit denen des Versuches zu vergleichen, ist es von Wichtigkeit, nicht zu vergessen, dass die Grenze zwischen dem Gebiete der säkularen Änderungen von y und dem Gebiete, wo y sich nicht in säkularer Weise ändert, nicht eine Linie ohne endliche Dicke ist, sondern dass in Wirklichkeit diese beiden Gebiete durch einen mehr oder weniger breiten Streifen verbunden werden, wo $V(y, T)$ in zwar schneller, aber nicht unstetiger Weise von einem sehr grossen Werte in einen sehr kleinen übergeht. Es bleibt also zu beachten, dass folglich in der Fig. 6 die Linie $\sigma\sigma'$ durch einen schmalen Streifen und die Winkelscheitel β, γ, γ', ... durch kleine stetige Anschlussstücke ersetzt werden müssen. Man wird dann eine vollständige Übereinstimmung zwischen der vorstehenden Theorie und den Versuchen von Herrn Ch.-Ed. Guillaume finden.

„Wenn man", sagt er, „ausgehend von beginnender kirschroter Glut, den Stab erkalten lässt, so zieht er sich entsprechend der annähernd geraden Linie $\alpha\beta$ zusammen. Bei 130° krümmt sich die Linie nach oben, der Barren verlängert sich unter Abkühlung, und die Länge seiner Änderung erreicht bald $40\,\mu$ pro Grad. Wenn man nun den Stab wie-

der erhitzt, so geht er nicht längs der von ihm bei sinkender Temperatur verfolgten Kurve zurück, sondern er dehnt sich aus, indem er eine Linie wie $\gamma\delta$ verfolgt. Wenn man nun weiter abkühlt, so kehrt der Stab zum Punkte γ zurück und nimmt unmittelbar seinen Lauf längs der Kurve wieder auf. Man kann so den Stab nacheinander gerade Linien wie $\alpha\beta$ oder $\gamma\delta$ oder eine Verlängerungskurve $\beta\gamma$ verfolgen lassen."

Die vorangehenden Voraussagungen sind mit Hilfe zweier Einschränkungen gemacht worden. Wenn diese Einschränkungen nicht mehr gültig sind, so stimmen im allgemeinen diese Voraussagungen nicht mehr mit der Erfahrung überein.

Die erste dieser Einschränkungen ist die folgende:

Wenn wir die Temperatur der Legierung erhöht haben, um den darstellenden Punkt die Linie CD (Fig. 5) beschreiben zu lassen, so haben wir vorausgesetzt, dass diese Erhitzung in der Weise begrenzt sei, dass der darstellende Punkt nicht aus dem Gebiete der säkularen Änderungen von y heraustrete. Nur unter dieser Bedingung wird der darstellende Punkt vom Punkte D zurückkehren und dabei nahezu dieselbe Linie CD verfolgen, welche ihn dorthin geführt hat.

Nehmen wir einmal im Gegenteil an, dass man die Temperatur genügend steigere, so dass der darstellende Punkt das Gebiet der säkularen Änderungen überschreitet und in das Gebiet unterhalb der Linie ss' (Fig. 2), d. h. in [1]) das „Gebiet der doppelten Härtungen" eindringt. Kühlen wir darauf das System wieder ab, so wird der darstellende Punkt eine absteigende Linie verfolgen, welche von der von ihm während der Erhitzung verfolgten aufsteigenden Linie CD verschieden ist und über dieser liegt. Während seines Durchganges durch das Gebiet der säkularen Anlasswirkungen wird diese absteigende Linie sehr wenig von der einen der durch Differentialgleichung (9) definierten Linien abweichen. Aber diese eine von diesen Linien, mit welcher sie nahezu zusammenfallen wird, wird nicht mehr die Linie DC sein. Es wird dies vielmehr eine Linie oberhalb von DC sein, wie etwa die Linie AB. In der Ebene TOv wird der darstellende Punkt, nachdem er längs der Linie $\gamma\delta$ nach rechts gegangen ist, zwar längs einer Linie von derselben Art wie $\delta\gamma$ von rechts zurückkehren, diese Linie wird aber von $\delta\gamma$ verschieden sein und unterhalb derselben liegen, wie etwa die Linie $\alpha\beta$. Diese Voraussagungen sind in Einklang mit den Beobachtungen von Herrn Ch.-Ed. Guillaume (l. c. Seite 273).

[1]) Vergl. bezüglich der Bedeutung dieses Ausdruckes das folgende Kapitel.

Die zweite unseren Folgerungen auferlegte Einschränkung ist die folgende:

Die Abkühlung der Legierung findet in der Weise statt, dass der darstellende Punkt, nachdem er kaum aus dem Gebiete der säkularen Änderungen herausgetreten ist, in die Nähe der Linie SS', welche dieses Gebiet begrenzt, zurückgeführt wird.

Die Verwirklichung einer solchen Bedingung setzt zwei andere voraus:

1. Die Funktion $V(y, T)$ geht nahezu plötzlich von den sehr kleinen Werten, welche sie im Gebiete der säkularen Änderungen besitzt, zu sehr grossen Werten über.

2. Die Abkühlung der Legierung ist unregelmässig. Der mittlere Wert der Temperatur mag zwar sinken, aber unter zahlreichen Schwankungen von abwechselnden Temperaturanstiegen und Temperaturabfällen.

Nehmen wir einmal an, diese Bedingungen seien nicht mehr gültig, die Funktion $V(y, T)$ gehe in einer etwas sanfteren Weise von sehr kleinen Werten auf sehr grosse über, und die Abkühlung sei eine regelmässigere. Der darstellende Punkt, längs der Linie DC an die Grenze des Gebietes der säkularen Änderungen gelangt, wird aus diesem Gebiete längs einer absteigenden Linie CE (Fig. 7) heraustreten können, welche die Verlängerung der Linie DC bilden wird, ohne mit ihr einen Winkel zu bilden. Beim Fortschreiten auf der Linie CE aber entfernt sich der darstellende Punkt von dem Streifen, welcher an das Gebiet der säkularen Änderungen angrenzt, wo $V(y, T)$ mässige Werte hat. Er gelangt in Gebiete, wo $V(y, T)$ äusserst grosse Werte besitzt. Die Unregelmässigkeiten der Abkühlung, selbst sehr kleine, bestimmen also den darstellenden Punkt, sich der Linie SS' längs der Bahn EF schnell zu nähern.

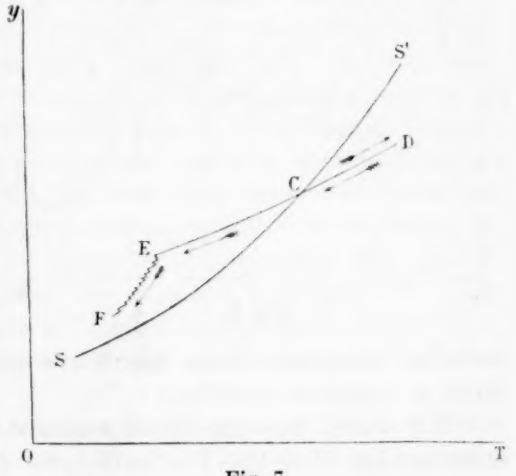


Fig. 7.

In der Ebene TOv (Fig. 8) wird sich der darstellende Punkt zunächst längs der Linie $\gamma\varepsilon$ senken, welche ohne Winkel die Verlängerung der Linie $\delta\gamma$ bildet. Nachdem er in eine gewisse Entfernung vom

Punkte γ gelangt ist, wird er längs der Bahn $\varepsilon\varphi$ schnell steigen, um sich der Linie $\sigma\sigma'$ zu nähern.

Diese Voraussagungen sind vollständig im Einklange mit Beobachtungen, welche Herr Ch.-Ed. Guillaume in folgenden Ausdrücken beschreibt:

„Ich habe gesagt, dass die Legierung, wenn man sie abkühlt, durch Umlagerung sofort der Verlängerungskurve folgt, sobald sie dieselbe erreicht. Diese Regel ist keine strenge. Bei den tiefen Temperaturen habe ich an der Legierung von 0·15 Nickel und noch mehr an einem Barren von 24 % Nickel die folgenden besonderen Verzögerungen beobachtet: Wenn der Stab, nachdem er bis auf eine gewisse Temperatur erkaltet war, darauf um einige Grade erwärmt und dann wieder abgekühlt wurde, so durchschneidet er zuweilen die Kurve, ohne ihr zu folgen, und zieht sich weiter zusammen, genau längs der Geraden, längs welcher er zum Ausgangspunkt zurückgekommen war. Man kann so in gewissen Fällen um ungefähr 15° heruntergehen, ohne irgend eine Abweichung von dieser Geraden zu beobachten. Dann plötzlich tritt die Bewegung ein, und in einigen Sekunden verlängert sich der Barren um mehrere Zehntelmillimeter, wobei er zuweilen den Punkt erreicht, in welchen er bei derselben Temperatur längs der Kurve gelangt wäre, meistens aber bleibt er unterhalb desselben."

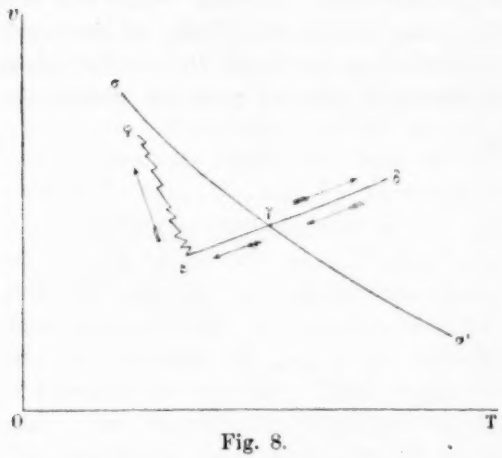


Fig. 8.

Wir wollen uns nun davon vergewissern, dass die Bedingungen, unter welchen Herr Ch.-Ed. Guillaume diese merkwürdige Erscheinung beobachtet hat, gerade auch diejenigen sind, welche wir zu ihrer Erklärung vorausgesetzt haben.

Wenn man einen Metallstab abkühlt, nachdem man ihn auf eine sehr hohe Temperatur gebracht hat, so bestehen während der Dauer der Abkühlung grosse Ungleichheiten der Temperatur zwischen den inneren und den äusseren Teilen des Stabes. Diese Ungleichheiten können nicht verfehlen, die Abkühlung sehr unregelmässig zu machen,

letztere muss aber viel regelmässiger sein, wenn man den Stab nur um eine geringe Anzahl von Graden erwärmt hat. Es scheint also wohl, dass die Bedingungen, unter welchen Herr Ch.-Ed. Guillaume die Linie $\delta\gamma$ noch unter die Linie $\sigma\sigma'$ hat verlängern können, einer regelmässigeren Abkühlung entsprechen, als die Bedingungen, unter welchen der darstellende Punkt die Linie $\sigma\sigma'$ verfolgte.

Zweitens hat Herr Ch.-Ed. Guillaume diese Erscheinung bei niedriger Temperatur beobachten können. Wir wissen nun in der That, dass, je niedriger die Temperatur ist, für eine gegebene Legierung der Übergang der sehr kleinen Werte der Funktion $V(y, T)$ in die sehr grossen Werte um so sanfter ist.

Man könnte sich beim ersten Blick darüber wundern, dass bei einer gegebenen Temperatur diese Erscheinung bei einer Legierung mit 24% Nickel leichter zu beobachten war, als bei einer Legierung von 15%. Bei dieser gegebenen Temperatur ist das Gebiet der säkularen Änderungen für die erste Legierung, welche nahezu eine umkehrbare Legierung ist, weniger breit als für die zweite. Man könnte also denken, dass die bei einer gegebenen Temperatur für die erste Legierung beobachteten Erscheinungen in jedem Punkte ähnlich denjenigen sind, welche man für die zweite Legierung bei einer höheren Temperatur beobachtet. Die Beobachtung von Herrn Guillaume zeigt aber, dass dem nicht so ist. Bei einer gegebenen Temperatur ist das Gebiet, in welchem $V(y, T)$ sehr kleine Werte hat, für die Legierung mit 24% Nickel weniger breit, als für die Legierung mit 15%, aber der Übergang von den grossen Werten der Funktion $V(y, T)$ zu den sehr kleinen Werten derselben ist bei der ersten Legierung weniger plötzlich als bei der zweiten.

Für die Legierungen mit einem Nickelgehalt über 25% geht zu der gleichen Zeit, wo das Gebiet der säkularen Änderungen von y sehr eng wird, die zu einer gegebenen Temperatur gehörige Funktion $V(y, T)$ in einer sehr allmählichen und sanften Weise von den kleinen Werten zu den grossen über.

Die Untersuchung des Anlassens des Glases hat Herrn L. Marchis analoge Beobachtungen ergeben. Von dem uns hier beschäftigenden Standpunkte aus ist das grüne Glas der Legierung mit 15% Nickel und das Glas Cristal Guilbert-Martin der Legierung mit 25% Nickel vergleichbar.

Eine Legierung, deren darstellender Punkt sich bei einer gegebenen Temperatur entweder auf der Grenze SS' des Gebietes der säkularen Änderungen oder in diesem Gebiete befindet, ist verhältnismässig nicht in einem unveränderlichen Zustande. Unter dem Einflusse der unvermeid-

lichen Temperaturschwankungen, wird er sich in der Weise ändern, dass y abnimmt, und folglich das spezifische Volumen wächst. Diese Änderung wird sich aber mit einer grossen Langsamkeit vollziehen, und zwar um so langsamer, je niedriger die Temperatur ist.

Diese langsamen und scheinbar freiwilligen Änderungen sind von Herrn Ch.-Ed. Guillaume beobachtet worden, welcher sie folgendermassen beschreibt:

„Die nichtumkehrbaren Legierungen .... zeigen bei den hohen Temperaturen eine dauernde Kontraktion, welche man als ein Zurückgehen betrachten kann nach der Verlängerung, welche sie durch die Abkühlung erfahren haben. Eine lange Erhitzung bei 100° führt oft eine Gesamtänderung von mehr als 0·1 mm pro Meter herbei. Wenn man noch mehr erhitzt, so prägt sich die Kontraktion noch deutlicher aus. So habe ich an einem Barren von 15% Nickel, welcher nach einer Erhitzung auf Rotglut zunächst auf 0° abgekühlt und dann acht Tage lang in Laboratorium gehalten worden war, infolge einer Erhitzung auf 200° und nach einer allmählichen, einige Stunden dauernden Erkaltung eine Kontraktion von 0·17 mm pro Meter festgestellt."

Man sieht, dass die von mir vorgeschlagene Theorie bis in die kleinsten Einzelheiten mit den Beobachtungen von Herrn Ch.-Ed. Guillaume über die nichtumkehrbaren Nickelstahle übereinstimmt. Es sei mir noch die Bemerkung gestattet, dass zu der Zeit, wo die Grundlagen dieser Theorie bereits festgelegt waren[1]), die hauptsächlichen Beobachtungen dieses Physikers noch nicht veröffentlicht waren. Die Theorie und die Versuche, welche so genau mit einander übereinstimmen, haben sich also in voneinander unabhängiger Weise entwickelt.

Drittes Kapitel.

Die Überhitzung (das „Verbrennen") und die Selbsterhitzung der Metalle.

§ 1. Die Überhitzung oder das Verbrennen der Metalle.

Wir haben bisher angenommen, dass die natürlichen Zustände des untersuchten Systems immer stabile seien. Diese Annahme genügt zwar, um von den verschiedenen Erscheinungen, welche die Umwandlung von löslichem Schwefel in unlöslichen begleiten, Rechenschaft zu geben. Sie genügt auch, um die verschiedenen Wirkungen des Anlassens auf Me-

[1]) Die Abhandlung, in welcher diese Theorie dargelegt ist, wurde bei der Akademie der Wissenschaften von Brüssel am 11. August 1898 eingereicht.

talle bei nicht sehr hohen Temperaturen zu erklären, aber sie würde sich nicht auf die Erscheinungen anwenden lassen, welche man beobachtet, wenn man die Temperatur des Eisens und des Stahles wenigstens bis auf Kirschrotglut steigert. Wir werden hier vielmehr im Gegenteil sehen, dass die Erklärung dieser Erscheinungen, wenigstens in ihren allgemeinen Zügen, durch die Annahme gelingt, dass die natürlichen Zustände des Systems nicht immer stabile sind.

In meiner Abhandlung V: Über die dauernden Änderungen und die Thermodynamik[1]), habe ich diese Annahme in allgemeiner Weise besprochen und bin zu dem folgenden Schlusse gelangt:

In der Ebene TOx steigt der Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher stabile Zustände darstellt, von links nach rechts auf, der Teil, welcher instabile Zustände darstellt, senkt sich von links nach rechts.

Wenn das untersuchte System sowohl zu stabilen wie zu instabilen natürlichen Zuständen fähig ist, und zwar bei dem betrachteten Drucke, so vereinigen sich die beiden Teile der natürlichen Zustandslinie, von welcher der eine die stabilen, der andere die instabilen Zustände darstellt, in einem Übergangspunkte $I(H, X)$ Fig. 9.

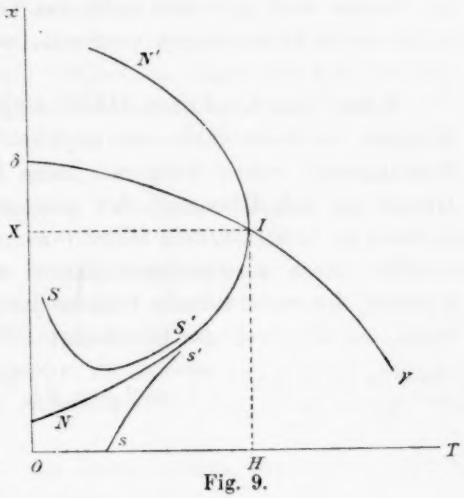


Fig. 9.

Beim Übergangspunkte lässt die natürliche Zustandslinie, welche in der Ebene TOx gezogen ist, eine zu Ox parallele Tangente zu.

Die natürliche Zustandslinie hat also eine ähnliche Lage wie NIN' in der Fig. 9. Bei den Temperaturen unter H giebt es zwei natürliche Zustände, welche zwei verschiedenen Härtungsgraden des Metalls entsprechen. Derjenige von diesen Zuständen, welcher dem geringeren Härtungsgrad entspricht, ist ein stabiler natürlicher Zustand, derjenige aber, welcher dem grösseren Härtungsgrade entspricht, ist ein instabiler natürlicher Zustand. Bei höheren Temperaturen als H giebt es keinen natürlichen Zustand des Systems mehr.

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 641 (1900), zweites Kapitel, § 10.

In dem Gebiete, welches von der konkaven Seite der Kurve NIN' eingeschlossen wird, vermindert das lange Verweilen des Körpers bei einer physikalisch konstanten Temperatur, d. h. bei einer Temperatur, welche innerhalb kleiner Beträge um einen konstanten Mittelwert herumschwankt, den Härtungsgrad des Körpers. Diese Härtung strebt einem Grenzwerte zu, der für die betreffende Temperatur charakteristisch ist, und welcher einem stabilen natürlichen Zustande entspricht. Der Körper wird angelassen (weich).

In dem durch die Linien NI, OH, HI begrenzten Gebiete vergrössert das lange Verweilen des Körpers bei einer physikalisch konstanten Temperatur den Härtungsgrad des Körpers. Diese Härtung strebt einem der betreffenden Temperatur charakteristischen Endwerte zu, welcher einem stabilen natürlichen Zustande entspricht.

Wenn man diese beiden Sätze mit den Ergebnissen des Versuches vergleichen will, darf man nicht das Vorhandensein des Gebietes der säkularen Änderungen vergessen, welches zwischen den beiden Linien ss' und SS' liegt.

Rechts von den Linien HIN' vergrössert das lange Verweilen des Körpers in einem Bade von physikalisch konstanter Temperatur den Härtungsgrad dieses Körpers. Diese Umwandlung hat keine andere Grenze als den Übergang der gesamten Masse des Körpers in den Zustand β. x strebt dem Wert 1 zu.

Zu diesen verschiedenen Linien wollen wir schliesslich bei Abgrenzung der verschiedenen Gebiete der Ebene noch die Linie $\delta\gamma$ hinzufügen, welche durch die Gleichung:

$$\left[\frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x^2}\right]^2 \frac{\partial \varphi(x,T)}{\partial x} - 2\varphi(x,T)\frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x^2}\frac{\partial^3 \Phi(x,T)}{\partial x^3} + [\varphi(x,T)]^2 \frac{\partial \varphi(x,T)}{\partial x} = 0.$$

bestimmt wird, die der Gleichung (9) des Kapitels 2 meiner Abhandlung IV analog ist.

Diese Linie geht durch den Punkt I, wo man hat:

$$\varphi(x,T) = 0, \quad \frac{\partial \varphi(x,T)}{\partial x} = 0.$$

Das unterhalb dieser Linie gelegene Gebiet besitzt die folgenden beiden Eigenschaften:

Solange sich der darstellende Punkt des Zustandes des Körpers in diesem Gebiete befindet, bewirkt das Verweilen des Körpers in einem Bade von physikalisch konstanter Tem-

peratur eine Änderung in demselben, deren Geschwindigkeit als absoluten Wert eine abnehmende Funktion der Zeit hat. Diese Änderung hat die Wirkung, die Verschiedenheiten in der Härtung, welche die verschiedenen Teile des Metalles zeigen können, auszugleichen und folglich die Homogenität des letzteren zu erhöhen.

Das oberhalb der Linie $\gamma\delta$ liegende Gebiet besitzt die folgenden Eigenschaften:

Solange der darstellende Punkt des Zustandes des Körpers sich in diesem Gebiete befindet, bewirkt das Verweilen des Körpers in einem Bade von physikalisch konstanter Temperatur in demselben eine Änderung, deren Geschwindigkeit einen mit der Zeit wachsenden absoluten Wert hat.

Diese Änderung hat die Wirkung, die Verschiedenheiten in der Härtung, welche die verschiedenen Teile des Metalles zeigen können, zu erhöhen, und folglich diesem letzteren eine heterogene Struktur zu verleihen.

Mit diesen Folgerungen der vorstehenden Theorie muss man die folgende Bemerkung verbinden, welche durchaus nicht von derselben abhängt: Wenn die verschiedenen Teile des durch die vorstehende Änderung erzeugten heterogenen Metalles unterhalb einer gewissen Temperatur gebracht werden, so können gewisse solche Teile krystallisieren. Die Betrachtung eines teilweise krystallisierten Metalles gäbe Gelegenheit zu einer der vorstehenden analogen, aber sehr viel verwickelteren Theorie.

Nach Aufstellung dieser ersten Grundsätze wollen wir die Erscheinungen prüfen, welche ein Metall sowohl beim Erhitzen wie beim Erkalten zeigt.

Wir wollen an erster Stelle die Erscheinungen untersuchen, welche eine unendlich langsame Erhitzung begleiten.

Der darstellende Punkt des Systems folgt zunächst einer Linie, welche einer der Linien, die das Gebiet der säkularen Härtungsänderungen begrenzen, unendlich nahe liegt, und zwar der Linie SS', wenn der darstellende Punkt sich ursprünglich im Anlassgebiet befand, der Linie ss', wenn der darstellende Punkt sich ursprünglich im Härtungsgebiete befand. Im einen wie im anderen Falle wird der darstellende Punkt schliesslich von einer gewissen Temperatur an nahezu der natürlichen Zustandslinie NI folgen, zu welcher die beiden vorstehenden Asymptoten sind. Die Härtungsverschiedenheiten, welche sich in den verschiedenen Punkten des Metalles zeigen konnten, werden immer mehr

verschwinden. Dies geht so weiter bis zu dem Augenblicke, wo die Temperatur den Wert H erreicht. Sobald die Temperatur aber diesen letzteren Wert überschreitet, wird der Körper, dessen Temperatur mit äusserster Langsamkeit sich ändert, seinen Härtungsgrad mit beschleunigter Schnelligkeit vergrössern. Diese Erscheinung wird sich durch eine Wärmeabsorption kennzeichnen, welche das mit dem Metall in Berührung befindliche Thermometer trotz der Wirkung der äusseren Wärmequellen stationär machen können. Diese Erscheinung wird sich auch durch eine beschleunigte Änderung der Dichte, wie auch der mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Metalles äussern.

Ausserdem werden sich die Verschiedenheiten, welche zwischen den einzelnen Teilen des Metalles bestehen konnten, stark zu vergrössern beginnen. Der Körper wird immer mehr und mehr eine heterogene Struktur annehmen. Dieses schnelle Anwachsen der Variablen x, welches von der Umwandlung der Struktur aus einer nahezu homogenen in eine mehr und mehr körnige begleitet ist, bildet die Erscheinung, welche von den Metallurgen die Überhitzung oder das „Verbrennen" des Metalles[1]) genannt wird. Die Überhitzung des Metalles ist in allen Punkten der Verlängerung durch Dehnung (flow locally) eines gestreckten Fadens vergleichbar, welche wir im § 3 des Kapitels 2 meiner Abhandlung IV untersucht haben. Es ist also nicht nur Anwendung eines einfachen Gleichnisses, wenn wir sie chemische Zerreissung nennen.

Wir werden sagen, dass die Temperatur H die Überhitzungstemperatur des mit äusserster Langsamkeit erhitzten Metalles ist.

Wir wollen jetzt den entgegengesetzten Fall untersuchen, nämlich den, wo das Metall unendlich schnell erhitzt werde, und wir wollen beispielsweise annehmen, dass das Metall, um welches es sich handelt, das unendlich weiche sei. Der darstellende Punkt wird sich also beständig auf der aufsteigenden Linie MJm verschieben, welche durch den tiefsten Punkt M der Kurve SS' hindurchgeht (Fig. 10). Ohne irgend eine schroffe Änderung oder Überhitzung zu erfahren, wird das Metall entweder in vollständige Härtung ($x = 1$) oder zur Schmelztemperatur gelangen.

[1]) Die Metallurgen beschränken im allgemeinen die Benennung „Überhitzung" oder „Verbrennen" auf den Fall, wo die betreffende Umwandlung sehr weit vorgeschritten ist und die Eigenschaften des Metalles bereits sehr weitgehend verändert hat. Mangels eines anderen Ausdruckes wollen wir diese Benennung „Überhitzung" oder „Verbrennen" auf jede Änderung dieser Art ausdehnen, wenn sie auch noch so wenig vorgeschritten ist.

Wenn die Erhitzung des Körpers weder äusserst langsam, noch äusserst schnell ist, so wird der darstellende Punkt einen Mittelweg zwischen der Linie NIH' und der Linie MJm verfolgen. Der Härtungsgrad des Körpers wird zuerst allmählich anwachsen, gleichzeitig wird das Gefüge mehr und mehr homogen werden, bis zu dem Augenblicke, wo der darstellende Punkt die Linie $I\gamma$ erreicht. Dieser Schnittpunkt wird notwendig bei einer höheren Temperatur als H stattfinden und um so näher an H, je langsamer die Erhitzung gewesen ist. Von diesem Augenblicke an wird das Metall der Sitz einer beschleunigten Zunahme der Härtung sein, welche von einer merklichen Wärmeaufnahme und von der Bildung einer körnigen und heterogenen Struktur begleitet ist, es wird „verbrannt" werden.

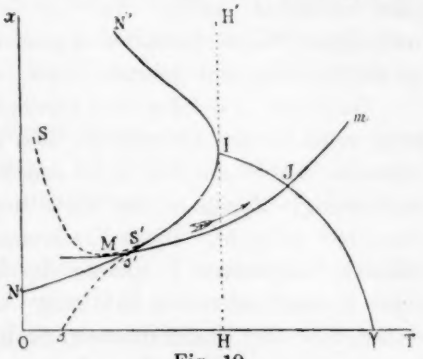


Fig. 10.

Das „Verbrennen" (Überhitzen) des Metalles findet also bei einer Temperatur statt, welche um so höher über H liegt je schneller das Metall erhitzt worden ist.

Wenn wir also ein sehr stark angelassenes Metall nehmen und es sehr schnell auf eine Temperatur T bringen, so werden kurz drei Fälle zu unterscheiden sein:

1. Die Temperatur T liegt unter H. Man wird das Metall beliebig lange bei derselben halten können, ohne es zu „verbrennen". Seine Härtung wird einem wohl bestimmten Grenzwert zustreben, welcher um so höher ist, je höher die Temperatur T ist, und die Verschiedenheiten, welche diese Härtung zeigt, wenn man im Inneren dieses Metalles von einem Punkte zum anderen geht, werden kleiner werden.

2. Die Temperatur T ist höher als H, jedoch hat der darstellende Punkt während der Erhitzung des Metalles die Linie $I\gamma$ nicht überschritten. Die Härtung des Metalles und seine Homogenität werden während seines Verweilens bei der Temperatur T zunächst wachsen, wenn aber dieses Verweilen zu lange dauert, so wird der darstellende Punkt die Linie $I\gamma$ überschreiten. Von diesem Augenblicke an wird die Härtung des Metalles schnell mehr und mehr steigen, und es wird „verbrannt" werden.

3. Die Temperatur T ist hinreichend hoch, so dass der darstellende Punkt oberhalb der Linie $I\gamma$ liegt. Das Metall

wird um so vollständiger „verbrannt“, je länger es sich bei der Temperatur T aufhält, und auch je höher diese Temperatur ist.

Wir wollen nun kurz zeigen, dass diese verschiedenen Erscheinungen gerade diejenigen sind, welche die Metallurgen beim Erhitzen der Metalle beobachtet haben. Barrett[1]) hat die mit einer Dichtezunahme verbundene Wärmeabsorption angegeben, welche der Stahl erfährt, wenn er auf Kirschrotglut gebracht wird.

Osmond[2]), welcher eine ausführliche Untersuchung dieser Erscheinung gemacht hat, hat gezeigt, dass in dem mit äusserster Langsamkeit erhitzten Stahle die von einer merklichen Wärmeaufnahme begleitete beschleunigte Zunahme des Verhältnisses x sich bei einer Temperatur von 710° vollzieht. Diese Erscheinung vollzieht sich bei einer um so höheren Temperatur, je grösser die Erhitzungsgeschwindigkeit ist. Mit einer äusserst schnellen Erhitzung vermag man sie bis über 800° zu verzögern. Alle Eisenkarburete, Stahle, Gusseisen- und Schmiedeeisensorten etc. zeigen diese Erscheinungen bei Temperaturen, die von einem zum anderen Falle wechseln, zuweilen mit Verwickelungen, die wir hier nicht untersuchen können. Man findet sie auch bei anderen Verbindungen wieder: Die Magnetstahle[3]) mit 2 bis 3 % Wolfram werden bei 850° schnell unter Wärmeaufnahme hart. Nach Herrn G. Charpy[4]) findet auch beim Messing, wenn man es auf 700° erhitzt, eine merkliche Wärmeabsorption statt.

Das Überhitzen des Stahles, welcher eine Zeitlang auf eine Temperatur von 900 bis 1000° gehalten wird, ist eine allen Metallurgen bekannte Erscheinung. Das Eisen „verbrennt“ schnell oberhalb von 1000°. Nach Herrn André Le Chatelier[5]) überhitzt sich das Kupfer bei 900°, das Zink bei 150 bis 200°.

Die drei Erscheinungsgruppen, welche wir beim Erhitzen eines Metalles unterschieden haben, entsprechen deutlich den drei Erscheinungsgruppen, welche Tschernoff[6]) bei der Wirkung der Temperatur auf den Stahl unterschieden hat. Unsere Temperatur H entspricht deut-

---

[1]) Philos. Magaz. **46,** 473 (1873).

[2]) Transformations du fer et du carbone. Paris 1888. — L. Baclé, Le génie civil **21,** 71 und 198 (1892).

[3]) H. Le Chatelier, Revue générale des sciences 1897, 11.

[4]) Compt. rend. **116,** 1131 (1893).

[5]) Le génie civil **19,** 59. 73 und 107 (1891).

[6]) Tschernoff, Revue universelle des mines et de la métallurgie (1. Sem. 1880, **7,** 129). — Osmond und Werth, Ann. des mines (8) **8,** 5 (1885). — L. Baclé, Le génie civil **21,** 71 (1892).

lich dem Punkte, den er a nennt. Die Erscheinungsgruppe, welche zwischen seinen Punkten b und c liegt, ist unsere zweite Periode, welche nach ihm die normale Arbeitsperiode für den Stahl ist. Oberhalb des Punktes b erstreckt sich bei ihm das Gebiet der Metallüberhitzung, d. h. unsere dritte Periode. Jedenfalls ist aber beim Beginn dieser Periode die Umwandlungsbeschleunigung des Stahles noch sehr klein, und die Arbeit ist mit Hilfe einiger Vorsichtsmassregeln noch möglich.

§ 2. Die Selbsterhitzung.

Wir wollen nun die Erscheinungen untersuchen, welche die Abkühlung und besonders das langsame Erkalten des Metalles begleiten können.

Wir nehmen an, dass das Metall auf eine Temperatur unterhalb von H gebracht worden sei und einen merklichen Härtungsgrad erreicht habe. Während der Abkühlung wird der darstellende Punkt einer Bahn folgen, deren Form um so mehr von einer einfachen vom Anfangspunkt ausgehenden absteigenden Linie abweichen wird, je weniger schroff die Abkühlung sein wird. Wir wollen die Besprechung der Form desjenigen Teiles dieser Bahn, welcher sich rechts von der Linie NIN' befindet, bei Seite lassen. Wir wollen nur annehmen, dass sie die Linie NIN' (Fig. 11) schliesslich in einem Punkte n trifft, welcher einem instabilen natürlichen Zustande entspricht, und dass sie dann in das Gebiet eindringt, welches links von der Linie NIN' liegt. R sei ein Punkt dieses Gebietes, nahe beim Punkte n. T sei die Abscisse des Punktes R.

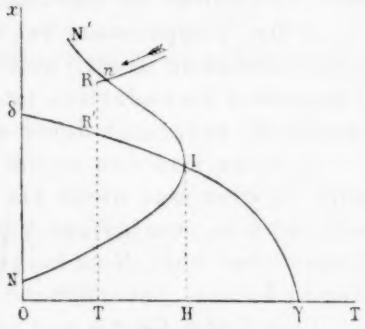


Fig. 11.

Wir setzen voraus, dass von dem Augenblicke an, wo der darstellende Punkt in R ist, die Temperatur physikalisch konstant und gleich T gehalten werde. Diese Temperatur erleidet nur kleine unvermeidliche Schwankungen um den Wert T herum. Das Metall beginnt dann eine beschleunigte Anlasswirkung zu erfahren, welche von einer ebenfalls beschleunigten Wärmeentwickelung begleitet ist. Diese Beschleunigung setzt sich fort, solange der darstellende Punkt über der Linie $I\delta$ ist. In dem Augenblicke, wo er in R' diese Linie überschreitet, haben die Anlassgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit der Wärmeentwickelung Maxima. Nachher nehmen sie ab.

Es ist eine den Praktikern wohlbekannte Erscheinung, dass, wenn man einen Eisen- oder Stahlstab auf Kirschrotglut bringt und ihn dann langsam erkalten lässt, ein Augenblick kommt, wo seine Temperatur eine gewisse Zeitlang konstant bleibt, und wo seine Zusammenziehung stillsteht. Die Zusammenziehung und der Temperaturabfall können sogar zeitweilig rückläufig werden. Die Lichtausstrahlung des Metalles nimmt vorübergehend zu, weshalb Barrett[1]) dieser Erscheinung den Namen „Rekalescenz" gegeben hat, welcher sie zuerst im Jahre 1873 einer eigenen Untersuchung unterworfen hat.

Durch ihr zweifaches Kennzeichen, durch die beschleunigte und durch die mit Wärmeentwickelung verknüpfte Umwandlung bietet die Rekalescenz oder „Selbsterhitzung" gewisse Analogien mit den explosiven Reaktionen der mit Reibung behafteten Systeme. Wir werden Gelegenheit haben, weiter unten auf diese Analogien zurückzukommen.

Die vorstehende Darstellung der Erscheinung der Selbsterhitzung macht unmittelbar die folgenden zwei Sätze klar:

1. Die Temperatur, bei welcher sich die Erscheinung der Selbsterhitzung zeigt, und welche mit den vorhergehenden Umständen veränderlich ist, ist immer niedriger als die Temperatur H, unterhalb deren das Metall nicht mehr „verbrennt".

2. Wenn man von einem sehr weichgemachten Metall ausgeht, so wird man nicht die Erscheinung der Selbsterhitzung wahrnehmen, wenigstens wenn man das Metall nicht bei einer Temperatur über H so lange Zeit gehalten hat, dass es angefangen hat zu „verbrennen".

Diese beiden Gesetze sind vollständig mit den Ergebnissen des Versuches übereinstimmend. Nach den Beobachtungen von Brinnel, welche durch die genaueren Versuche von Osmond und Howe bestätigt worden sind, erhält man die Selbsterhitzung beim Erkalten niemals, wenn man nicht ganz zuerst das Metall auf die merklich höhere Temperatur erhitzt hat, wo sich während der Erhitzung eine beschleunigte Härtung vollzieht.

Osmond[2]) hat gefunden, dass ein mittelharter Stahl, welcher beim Erwärmen die der Selbsterhitzung entgegengesetzte Erscheinung bei der Temperatur 701° darbot, beim Erkalten die Selbsterhitzung bei der Temperatur 661° zeigte. Für gewisse Legierungen ist der Unterschied viel grösser. „Die Magnetstahle[3]) von 2 oder 3 % Wolfram zeigen bei

[1]) Philos. Magaz. **46**, 476 (1873).

[2]) Les transformations du fer et du carbone. Paris 1888.

[3]) H. Le Chatelier, Revue générale des sciences 1897, S. 14.

raschem Erhitzen die Rekalescenzumwandlungen gegen 850° und bei raschem, aber nicht zur Härtung genügendem Abkühlen gegen 450°, somit also einen Unterschied von 400°."

In einer neuen Arbeit über die Selbsterhitzung des Eisens und und des Stahles hat Herr Gustav E. Svedelius[1]) dieses Gesetz deutlich nachgewiesen.

Die immer unter H liegende Temperatur, bei der sich die Erscheinung der Selbsterhitzung zeigen kann, hängt von den Umständen ab, welche geherrscht haben, während sich der darstellende Punkt des Metallzustandes rechts von der Linie NIN' befand. Wir wollen annehmen, dass die Abkühlung während dieses Zeitraumes genügend schroff sei, so dass die Bahn des darstellenden Punktes bis zu der Linie NIN' eine einfache aufsteigende Linie ist. Um die Selbsterhitzungstemperatur festzulegen, müsste man noch die Lage des darstellenden Punktes in dem Augenblicke, wo die Erkaltung begonnen hat, kennen.

Denken wir uns z. B. zwei über H liegende Temperaturen T_0 und T_0', wobei die letztere über T_0 liegen mag. Es seien M_0 und M_0' (Figur 12) zwei darstellende Punkte mit den bezüglichen Abscissen T_0 und T_0' und mit einer und derselben Ordinate x_0. Wir nehmen an, dass die von den Punkten M_0 und M_0' ausgehenden absteigenden Linien die Linie IN' in den Punkten n und n' treffen. Der Punkt n' würde sicher eine Abscisse T' haben, welche grösser ist als die Abscisse T des Punktes n. Unter diesen Bedingungen würde dasjenige der beiden Metallstücke, dessen Anfangstemperatur die höhere war, auch dasjenige sein, dessen Selbsterhitzungspunkt beim Erkalten auch der höhere wäre.

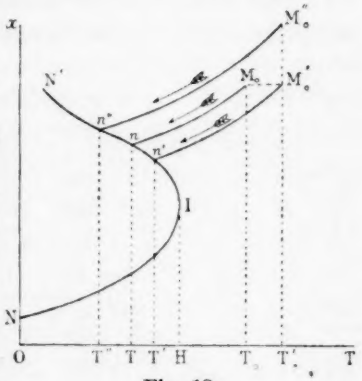


Fig. 12.

Aber diese Bedingungen sind durchaus nicht diejenigen, welche im allgemeinen durch die Versuche verwirklicht werden. Bei diesen Versuchen sind von den beiden Metallstücken das eine bei der Temperatur T_0, das andere bei der Temperatur T_0' gleiche Zeiträume erhalten worden. Daher ist der Anfangswert von x für das letztere viel höher, als für das erste, denn bei den Temperaturen über H geht das Anwachsen

[1]) Philos. Magaz. (5) **46**, 173 (1898).

des Härtungsgrades um so schneller, je höher die Temperatur ist. Wir werden also, um den Anfangszustand unserer beiden Metalle darzustellen, zwei Punkte haben, den einen M_0 mit der Abscisse T_0, den anderen M_0'' mit der Abscisse T_0', wobei dieser letztere viel höher liegt als der erste. Die absteigende Linie, welche von Punkt M_0'' ausgeht, wird also über der vom Punkte M_0 ausgehenden absteigenden Linie liegen. Die erste dieser Linien wird die natürliche Zustandslinie IN' in einem Punkte n'' treffen, dessen Abscisse T'' kleiner sein wird als die Abscisse T des Punktes n, des Schnittpunktes der Linie IN' mit der vom Punkte M_0 ausgehenden absteigenden Linie. Unter diesen Bedingungen wird dasjenige der beiden Metallstücke, dessen Anfangstemperatur die höhere war, dasjenige sein, dessen Selbsterhitzungspunkt der niedrigeren Temperatur entsprechen wird.

Herr Osmond[1]) hat unter Bedingungen gearbeitet, welche den soeben definierten nahe sind, und die von ihm erhaltenen Ergebnisse stimmen auch mit dem vorstehenden Satze: So beobachtet man, wenn man bei der Abkühlung des harten Stahles von der Anfangstemperatur 745° ausgeht, die Selbsterhitzung bei 686°, wogegen sich der Selbsterhitzungspunkt, wenn die Abkühlung bei der Schmelztemperatur (1410°) angefangen hat, auf 661° erniedrigt.

§ 3. Die Härtung.

Im vorhergehenden Paragraphen haben wir zur Untersuchung der Selbsterhitzungserscheinung vorausgesetzt, dass der bei einer Temperatur über H erhitzte und stark gehärtete Körper darauf abgekühlt wurde, bis der darstellende Punkt in das Gebiet zwischen den Linien IN' und $I\delta$ eindrang, und dass dann die Temperatur des Körpers physikalisch konstant gehalten wurde.

Man kann aber auch im Gegenteil voraussetzen, dass der Körper genügend rasch abgekühlt werde, so dass die Bahn des darstellenden Punktes bis zu dem Augenblicke, wo sie das Gebiet der säkularen Härtungsänderungen erreicht, sich aus einer einfachen absteigenden Linie zusammensetzt. Die Variable x wird dann also eine viel geringere Verminderung erfahren haben, als wenn sich die Erscheinung der Selbsterhitzung eingestellt hätte. Der Körper zeigt einen viel höheren Grad von Härtung. Man nennt ihn dann steif gehärtet. Es ist ferner klar, dass die Härtung eines steif abgeschreckten Körpers von der Stellung abhängt, welche der darstellende Punkt in dem Augenblicke

[1]) Loc. cit.

einnahm, wo die schroffe Abkühlung begann, d. h. von der Temperatur, auf welche der Körper vor dem Ablöschen gebracht worden war, und von der Zeit, welche er bei dieser Temperatur zugebracht hatte.

Wir wollen im besonderen voraussetzen, dass der Körper genügend lange Zeit bei einer erheblich über H liegenden Temperatur verweilt habe. Die Härtungsunterschiede, welche vorher in den verschiedenen Teilen dieses Metalles vorhanden waren, haben sich noch sehr vergrössert. Seine verschiedenen Volumelemente haben also merklich verschiedene Härtungsgrade. Wir wollen das Metall der schroffen Abschreckung unterwerfen. Die verschiedenen Volumelemente haben anfänglich verschiedene darstellende Punkte. Diese Punkte werden als Bahnen verschiedene absteigende Linien haben, welche sie nach verschiedenen Punkten des Gebietes der säkularen Härtungsänderungen führen werden. Das abgeschreckte Metall wird, wie das heisse Metall, aus dem es hervorgegangen ist, eine heterogene Struktur haben, welche um so ausgeprägter ist, je vollständiger das Metall bei hoher Temperatur überhitzt worden ist, d. h. je höher diese Temperatur war, und je länger das Metall bei derselben verweilt hat. Diese Sätze sind in Übereinstimmung mit den Beobachtungen[1]) der Metallurgie.

Anstatt das erhitzte Metall schroff abzuschrecken, so dass der darstellende Punkt jedes Volumelementes einer einfachen absteigenden Linie folgt, kann man es auch langsamer abkühlen. Die Erkaltung wird daher weniger regelmässig sein. Es werden sich Verzögerungen, mehr oder weniger ausgeprägte Schwankungen zwischen Abkühlung und Erhitzung jedes einzelnen Volumelements zeigen können. Die Bahn des darstellenden Punktes jedes Elements wird mehr oder weniger verwickelt sein, und entsprechend der Form dieser Bahn innerhalb der des Gebietes NIN' wird der Härtungsgrad dieses Elements mehr oder weniger unter denjenigen sinken, welchen er bei schroffer Abschreckung besessen haben würde. Die Härtung wird mehr oder weniger mässig sein.

Die Langsamkeit der Abkühlung des Metalles hat je nach dem Teile des Gebietes NIN', in welchem sich die Bahn des darstellenden Punktes befindet, einen verschiedenen Einfluss. Um diesen Einfluss klar zu untersuchen, nehmen wir an, dass die Abkühlung während einer gegebenen Zeit, z. B. auf fünf Minuten, stillstehe, und dass die Temperatur während dieser Zeit physikalisch konstant gehalten werde. Wenn diese Verzöge-

[1]) Vgl. besonders bezüglich des Eisens: Moreillon, Expériences pratiquées pour étudier les modifications moléculaires dans le fer: Le génie civil **21**, 363 (1892).

rung stattfindet, während sich der darstellende Punkt in dem zwischen den Linien IN' und $I\delta$ liegenden Gebiete befindet, so wird sich während dieser Zeit eine beschleunigte Verminderung der Härtung, eine Selbsterhitzungserscheinung, zeigen. Die erzeugte Wirkung wird um so grösser sein, je näher der darstellende Punkt während seiner Verzögerung der Linie $I\delta$ ist. Wenn die Verzögerung statt hat, während der darstellende Punkt sich in dem unter der Linie $I\delta$ liegenden Gebiete befindet, so wird sich während dieser Zeit eine Abnahme des Härtungsgrades vollziehen, welche um so kleiner sein wird, je weiter der darstellende Punkt von der Linie $I\delta$ entfernt ist. Wenn schliesslich die Verzögerung stattfindet, nachdem der darstellende Punkt in das Gebiet der säkularen Härtungsänderungen eingedrungen ist, so giebt es keinen Einfluss mehr. Man ersieht daraus, dass man, wenn man dem abzuschreckenden Probestücke eine erhebliche Härte erteilen will, jede Verzögerung von irgend welcher erheblichen Dauer beim Abkühlen desselben vermeiden muss, solange der darstellende Punkt das Gebiet durchschreitet, welches sich von der Linie IN' an bis auf einen gewissen Abstand unterhalb der Linie $I\delta$ erstreckt. Nachher hat die Abkühlungsgeschwindigkeit eine viel geringere Bedeutung. Die Thatsache ist durch einen interessanten Versuch der Herren Jarolimek und Ackermann[1]) deutlich nachgewiesen worden. Wenn man einen Stahlstab auf Weissglut erhitzt, ihn dann in einem Metallbade von der Temperatur 300 oder 400° abschreckt und ihn darauf langsam bis auf gewöhnliche Temperatur erkalten lässt, so beobachtet man, dass dieser Stab eine sehr bemerkliche Härte angenommen hat. Lässt man dagegen den Stab langsam auf 300 oder 400° erkalten und taucht ihn dann in kaltes Wasser, so erteilt man ihm keine irgendwie erhebliche Härte.

Die Metallurgen beschränken im allgemeinen den Namen „Härtung" auf die grosse Zunahme der Variablen x, welche ein weiches Metall erfährt, wenn man nach Erhitzung desselben über die Temperatur H dem beschleunigten Anwachsen der Härte Zeit lässt, sich mehr oder weniger vollständig vor der schroffen Abkühlung des Metalles zu vollziehen. Es ist in der That offenbar, dass durch dieses Verfahren der darstellende Punkt in eine um so höhere Stellung zurückkehren wird, je höher seine Ausgangsstellung im Gebiete NIN' war. Es ist klar, dass sich die Härtung, in diesem Sinne genommen, nicht vollziehen wird, wenn man das Metall nicht auf eine Tempe-

[1]) Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe 1880.

ratur über H gebracht hat. Die Herren Metclaf[1]) und Howe[2]) haben dieses Gesetz bestätigt, welches auch Herr Osmond annimmt.

Um diese so aufgefasste Härtung zu erhalten, wird es ferner zwar notwendig, aber nicht hinreichend sein, dass das Metall auf eine Temperatur über H erhitzt worden ist. Es wird nämlich noch notwendig sein, dass man es eine genügend lange Zeit bei dieser physikalisch konstanten Temperatur gehalten hat, damit sich eine grosse Zahl von kleinen Temperaturschwankungen vollzogen habe, welche ein erhebliches Anwachsen des Wertes x bewirken. Diese Expositionsdauer bei der Temperatur, von welcher an man die schnelle Abkühlung beginnen soll, wird im allgemeinen um so grösser sein müssen, je niedriger die betreffende Temperatur ist. Herr G. Charpy[3]) hat gefunden, dass die Abschreckung einen Stahl, welcher eine Stunde lang einer Temperatur von 700° oder 5 Minuten lang einer Temperatur von 750° ausgesetzt worden war, nicht erheblich hart machte, dass aber die Härte beträchtlich war nach einer Erhitzungsdauer von 30 Minuten bei 750° und von 5 Minuten bei 800°.

Es würde aber ein Irrtum sein, zu glauben, dass es unmöglich sei, die Variable x für ein Metall auf andere Weise zu vergrössern als durch Erhitzung dieses Metalles auf eine Temperatur über H. Wenn man ein Metall nimmt, dessen darstellender Punkt P_0 (Fig. 13) genügend tief im Gebiete NIN' der Ebene liege, wenn man ferner die Temperatur von T auf τ erhöht, so dass man den darstellenden Punkt nach ϖ in das Gebiet zwischen den Linien $ss'I$ und HI führt, und wenn man darauf die Temperatur von τ auf T erniedrigt, so wird der darstellende Punkt nach P_1 oberhalb von P_0 zurückkommen; das Metall wird gehärtet worden sein. Diese Wirkung wird noch ausgeprägter sein, wenn man das Metall, solange es auf die physikalisch konstante Temperatur τ gebracht ist, während einer genügend langen Zeit den kleinen Schwankungen dieser Temperatur unterzieht. Der darstellende Punkt wird dem Punkt ϖ' zustreben, welcher auf der Linie NI die Abscisse τ hat. Nach der Abkühlung wird er in eine Stellung kommen, welche den Grenzwert P'_1 hat. Diese Erscheinungen scheinen den von

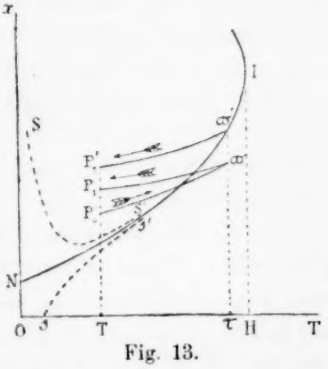


Fig. 13.

[1]) Metallurgical Review **1**, 246.
[2]) La métallurgie de l'acier, p. 24. Paris 1894.
[3]) Compt. rend. **118**, 418 (1894).

Herrn Walrand erfundenen und von Herrn A. Le Chatelier[1]) untersuchten doppelten Härtungen zu entsprechen.

Ebenso wie die Metallurgen den Namen Härtung auf die schnelle Abkühlung eines Metalles, das den Beginn einer Überhitzung erfahren hat, beschränken, beschränken sie auch den Namen des Ausglühens oder Anlassens auf eine langsame Abkühlung, in deren Verlauf sich die Erscheinung der Selbsterhitzung vollzieht. Es giebt also im allgemeinen ein eigentliches Ausglühen nur, wenn das Metall vorher auf eine Temperatur über H erhitzt worden ist. Man kann aber auch, wie uns die in § 2 beschriebenen Versuche der Herren Strouhal und Barus gezeigt haben, den Härtungsgrad eines Metalles dadurch vermindern, dass man den darstellenden Punkt in das Gebiet zwischen den Linien $SMS'I$ und δI bringt und die Temperatur eine gewisse Zeitlang konstant hält. Ein derartiges Enthärten hat den Namen Anlassen (revenu) oder Tempern (tempérament) erhalten.

Herr Osmond[2]) hat gezeigt, dass das Anlassen des gehärteten Eisens oder Stahles von einer Wärmeentwickelung begleitet war.

Der Ast IN' der natürlichen Zustände und die Linie $I\delta$ müssen sich bis zu den tiefsten Temperaturen fortsetzen. Andererseits muss bei einer genügend tiefen Temperatur die Änderung der Härtung säkular (nach dem von den Herren Carl Barus und Vincent Strouhal angenommenen Ausdruck) werden, welches auch der Wert von x sein mag. Die beiden Linien IN' und $I\delta$ müssen also in das Gebiet der säkularen Härtungsänderungen eindringen.

Der Teil des Gebietes der säkularen Änderungen, welcher sich über der Linie $I\delta$ befindet, besitzt Eigenschaften, deren Untersuchung mir interessant erscheint.

Es ist zunächst klar, dass, um den darstellenden Punkt des Metallzustandes in dieses Gebiet zu führen, es nötig sein wird, das Metall auf eine hohe Temperatur zu bringen und eine genügend lange Zeit bei derselben zu lassen, damit x einen sehr grossen Wert bekommt. Die Körper, welche wir nunmehr untersuchen wollen, sind also mehr oder weniger überhitzt. Ihr Gefüge ist heterogen.

Der darstellende Punkt eines solchen Körpers kann sich über der Linie IN' befinden. In diesem Falle werden die kleinen und fortgesetzten Schwankungen der Temperatur hier die Variable x vergrössern. Er kann sich aber auch unterhalb der Linie IN' befinden

[1]) Revue générale des sciences, p. 21 (1897).

[2]) Les transformations du fer et du carbone. Paris 1888.

und gleichzeitig über der Linie $I\delta$ sein. In diesem Falle werden dieselben Temperaturschwankungen hier die Variable x beständig sinken lassen. Indessen werden diese Änderungen im einen wie im anderen Falle von einer immer mehr ausgeprägten Vergrösserung der Heterogenität des Körpers begleitet sein. Zwischen den stark gehärteten Körnern und der sie verbindenden weniger harten Kittmasse wird der Härtungsunterschied immer mehr zunehmen, und der Körper wird schliesslich leicht zerreiblich, pulverig, werden. In der Mehrzahl der Fälle wird diese Wirkung noch durch ein teilweises Auskrystallisieren gesteigert werden, zu dessen Voraussagung die vorliegende Theorie, wie wir schon oben sahen, nicht fähig ist. Diese Umwandlungen werden sich um so schneller vollziehen, je häufiger und grösser die Temperaturschwankungen des Körpers sein werden.

Diese allmähliche Umlagerung eines zu stark erhitzten Körpers in eine pulverige Masse bei tiefer Temperatur scheint von einer gewissen Anzahl befremdender Thatsachen Rechenschaft zu geben, die Herr Howe unter die Überschrift: „Die Launen des Stahles“[1]) eingereiht hat. Der Beginn einer Überhitzung während der Bearbeitung der Stahlbleche, welche später brüchig geworden sind, kann bei der Mehrzahl der von Herrn Howe angeführten Fälle wenigstens vermutet werden.

Unter diesen Fällen ist einer, der kennzeichnend ist; es ist dies der, welchen der Autor den Fall von Maginnis nennt:

Eine grosse Temperaturerhöhung während der Bearbeitung ist durch die von Herrn Howe gelieferte Besprechung des Falles äusserst wahrscheinlich gemacht. Andererseits sind die zahlreichen und starken Schwankungen der Temperatur ausser Zweifel, da die fraglichen Bleche zur Herstellung der Kessel zweier Dampfschiffe gedient hatten und diese Kessel $2^1/_2$ Jahr in Gebrauch gewesen waren. Nach dieser Zeit waren diese Bleche von ausserordentlicher Brüchigkeit geworden.

Das Glas zeigt analoge Eigenschaften. Ich gebe hier eine Beobachtung wieder, die ich Herrn Ditte, Professor an der naturwissenschaftlichen Fakultät von Paris, verdanke, und welche den von Herrn Howe angeführten Beobachtungen mit den Stahlblechen an die Seite gestellt werden kann. Eine dicke Glasplatte hatte seit langen Jahren auf einem Ofen gelegen und daher tägliche erhebliche Temperaturschwankungen erfahren. Ohne das äussere Ansehen geändert zu haben, liess sich dieses Glas wie Schiffszwieback zwischen den Fingern zerbröckeln.

[1]) La métallurgie de l'acier, p. 295. Paris 1894.

Diese Entglasungen pflanzen sich im allgemeinen von der Stelle des Glases, deren Veränderung schon vorgeschritten ist, auf den noch gesunden Teil desselben fort. Wenn die darstellenden Punkte der verschiedenen Teile dieses Glases sich in dem Gebiete zwischen den Linien IN' und $I\delta$ befinden, so lässt sich der Mechanismus dieser Fortpflanzung leicht verstehen, wenn man sich erinnert:

1. dass die Veränderung eines Volumelements sich um so schneller vollzieht, je weiter diese Veränderung schon vorgeschritten ist,

2. dass diese Veränderung Wärme entwickelt,

3. dass unter sonst gleichen Umständen die Geschwindigkeit dieser Umwandlung mit der Temperatur wächst.

Wir wollen an der Grenze zwischen dem entglasten Teile und dem gesunden ein zur Hälfte umgewandeltes Volumelement betrachten. Die Temperaturschwankungen beschleunigen die Umwandlung dieses Elements, welche sehr schnell zu Ende gehen wird, immer mehr. Während dieser schnellen Vollendung der Umwandlung wird sich eine Wärmemenge entwickeln, welche die Temperatur der benachbarten Teile augenblicklich erhöhen und deshalb auch dazu beitragen wird, die Veränderung, welche sich in diesen abspielt, zu beschleunigen. Diese Teilchen werden ihrerseits auf die angrenzenden ebenso einwirken, und die Entglasung wird wie ein Ölfleck fortschreiten. Wenn jedoch gewisse Teile des Glases ihren darstellenden Punkt unterhalb der Linie $I\delta$ haben, so werden diese Teile eine Art von Schranke gegen die Fortpflanzung der Entglasung bilden. So bilden die entglasten Stellen oft in den Gläsern Knötchen, welche von dem gesunden Teile durch eine sehr deutliche Oberfläche getrennt sind.

Diese Fortpflanzung erinnert in ihrem Mechanismus ein wenig an die Ausbreitung einer Explosionswelle in einem explosiven Gemische. Diese Analogie kann zuweilen eine so grosse sein, dass die Entglasung, von einer plötzlich veränderten Stelle ausgehend und sich durch die ganze Masse ausbreitend, eine wirkliche Explosion nachahmt. Jedermann hat einmal eine batavische Glasthräne zerspringen sehen, nachdem man ihre Spitze abgebrochen hat. Diese Glasthräne vereinigt in der That alle die Bedingungen in sich, welche unsere Erklärung voraussetzt. Hohe Anfangstemperatur, schroffe Abschreckung, äusserste Härte und grosse Verschiedenheiten der Härte zwischen ihren verschiedenen Schichten. Diese Betrachtungen stimmen gut mit den Schlussfolgerungen einer Abhandlung (Bulletins of the United States geological Survey **7**, S. 98 (1888), in welcher L. Barus und V. Strouhal die Eigenschaften der batavischen Glasthränen studieren. Sie haben unter anderen Ergebnissen ge-

funden, dass eine Glasthräne nach dem Wiedererhitzen auf 450° genug Homogenität zurückerhält, um wieder isotrop zu werden, und dass sie dabei zugleich ihre explosiven Eigenschaften verliert. Ein langes Verweilen bei 200° ist dagegen ohne Wirkung. Man erklärt diese Beobachtungen leicht durch die Annahme, dass unter 200° die darstellenden Punkte der verschiedenen Teile der Thräne im Gebiete der säkularen Anlasswirkungen bleiben, dass man dagegen bei Erhöhung der Temperatur diese darstellenden Punkte in das Gebiet der Selbsterhitzung überführt. Ist dann also die Temperatur physikalisch konstant, so erfährt die Glasthräne eine Anlasswirkung, welche zunächst beschleunigt und von einer Zunahme der Heterogenität begleitet, später aber verlangsamt und von einer Rückkehr zur Homogenität begleitet ist. Man erklärt ebenso, warum in einem gekühlten Glase die Teile, deren Abkühlung genügend langsam gewesen ist, nahezu homogen, isotrop und nicht explosiv sind.

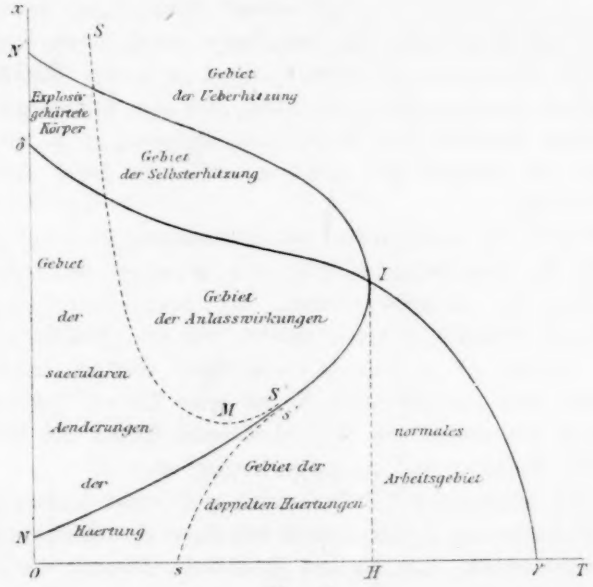


Fig. 14.

Die zerbröckelnden Stahle, von denen ich nach Howe gesprochen habe, können in gleicher Weise Gelegenheit zu gewissermassen explosiven Brüchen geben, welche die Metallurgen „Kaltbrüche“ oder „Kräuselungen“ („tapures“) nennen.

Man sieht, dass die in diesem Kapitel entwickelte Theorie wenig-

stens eine erste Skizze, wenn nicht eine ausführliche Darstellung der Erscheinungen giebt, welche die Härtung und das Anlassen begleiten. Die Fig. 14 fasst diese Theorie zusammen.

Wir werden nun im folgenden Kapitel sehen, dass dieselben Grundsätze auch von den hauptsächlichen Wirkungen des Schmiedens Rechenschaft gehen.

Viertes Kapitel.

Das Schmieden der Metalle.

§ 1. Allgemeine Theoreme.

„Durch das Abschrecken und Kaltschmieden," sagt Herr Osmond [1]), „erfahren die physikalischen Eigenschaften der Eisenkarburete so analoge Änderungen, dass die wichtigsten vorgeschlagenen Theorien die Wirkungen dieser beiden Verfahren auf eine einzige Grunderscheinung zurückführen."

Diese Ansicht wird von verschiedenen Metallurgen, besonders von Howe [2]), lebhaft bestritten. Die von Howe angegebenen Unterschiede zwischen den Wirkungen des Abschreckens und den Wirkungen des Kaltschmiedens scheinen sich vor allem auf die Änderungen in der krystallinischen Struktur des Metalles zu beziehen, d. h. auf die Erscheinungen, von welchen die vorliegende Theorie keine Rechenschaft zu geben vermag.

Wir wollen uns daher, indem wir ebensowenig eine vollständige Theorie für das Schmieden wie für das Anlassen und Abschrecken geben wollen, die Aufgabe stellen, die isothermen Änderungen eines ähnlichen Systems zu untersuchen, wie die Systeme waren, bei denen wir soeben die isobaren Änderungen studiert haben. Diese Untersuchung wird uns eine erste Skizze einer Theorie des Schmiedens liefern, welche der soeben von mir entworfenen Skizze der Theorie des Abschreckens (Härtens) und Anlassens analog ist.

In meiner Abhandlung V habe ich die isothermen Änderungen eines Systems, das durch eine mit Hysteresis behaftete chemische Variable bestimmt ist, untersucht. Die daselbst entwickelte Theorie würde uns unmittelbar die auf die Untersuchung des Schmiedens anzuwendenden Grundsätze liefern, wenn nicht ein Umstand vorhanden wäre, den wir jetzt besprechen wollen.

---

[1]) Osmond und Werth, Théorie cellulaire de l'acier (Annales des Mines (8) 8, 35 (1885).

[2]) La Métallurgie de l'acier.

Das in meiner Abhandlung V untersuchte System war durch die Werte der chemischen Variablen x, der Temperatur T und des spezifischen Volumens v bestimmt. Das System war einem normalen und gleichmässigen äusseren Drucke Π unterworfen, so dass die äussere Bedingung bezüglich der Variablen v den Wert $-M\Pi$ hatte, wo M die Masse des Systems war.

Wir stellen uns die Aufgabe, das Schmieden eines gestreckten Drahtes theoretisch zu behandeln. Dies ist derjenige Fall, den die Beobachter in der vollständigsten Weise geprüft haben. Wir werden also voraussetzen müssen, dass der Zustand des Systems durch die absolute Temperatur T, die chemische Variable x und die lineare Dilatation l, wie sie in[1]) der Abhandlung IV. Kapitel 2, § 1 definiert ist, bestimmt sei. Die zugehörige äussere Bedingung wird den Wert $\Omega_0 L_0 \Theta$ haben, wobei die verschiedenen Buchstaben die an der zitierten Stelle angegebene Bedeutung besitzen werden.

Wenn man mit $\mathfrak{F}(x, l, T)$ das innere thermodynamische Potential der Masse des Cylinders bezeichnet, welche im ursprünglichen Zustande die Volumeinheit einnahm, und wenn man die Variable x als mit Hysteresis behaftet annimmt, während die Variable l davon frei sein mag, so wird man zur Beherrschung jeder ausführbaren unendlich kleinen Änderung die beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial l}\mathfrak{F}(x,l,T) = \Theta, \\ &\frac{\partial^2\mathfrak{F}}{\partial x\,\partial l}dl + \frac{\partial^2\mathfrak{F}}{\partial x^2}dx + \frac{\partial^2\mathfrak{F}}{\partial x\,\partial T}dT + f_x(l,x,\Theta,T)|dx| = 0 \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

haben. Wir wollen die erste Gleichung (1) nach l in der Form:

$$l = l_x(x, \Theta, T) \quad (2)$$

auflösen. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden:

Erster Fall: Man hat die Ungleichung:

$$\frac{\partial}{\partial x} l_x(x, \Theta, T) > 0. \quad (3)$$

In diesem Falle wird der Draht bei einer gegebenen Spannung und bei einer gegebenen Temperatur um so mehr gedehnt, je grösser der Wert seines Härtungsgrades ist.

Dieser Fall wird uns von den verschiedenen Eisenkarbureten geboten.

In diesem Falle sagen wir, dass der Härtungsgrad eine Variable x ist.

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 592 (1899).

Zweiter Fall: Man hat die Ungleichung:

$$\frac{\partial}{\partial x} l_x(x, \Theta, T) < 0. \tag{3a}$$

In diesem Falle wird der Draht bei einer gegebenen Spannung und bei einer gegebenen Temperatur um so weniger gedehnt, je grösser der Wert seines Härtungsgrades ist.

Das Nickel und die Eisennickelsorten geben uns Beispiele für diesen Fall.

In diesem Falle sagen wir, dass der Härtungsgrad eine Variable y ist.

Wir setzen:

$$\Phi(x, \Theta, T) = \mathfrak{f}[x, l_x(x, \Theta, T), T] - \Theta l_x(x, \Theta, T). \tag{4}$$

$\Phi(x, \Theta, T)$ wird das thermodynamische Potential der betrachteten Masse bei der konstanten Spannung Θ sein.

Wir setzen ausserdem:

$$\varphi(x, \Theta, T) = f_x[l_x(x, \Theta, T), x, \Theta, T]. \tag{5}$$

Die Beziehungen (1) können durch die folgenden ersetzt werden:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial^2 \Phi(x, \Theta, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \Phi(x, \Theta, T)}{\partial x \partial \Theta} d\Theta + \frac{\partial^2 \Phi(x, \Theta, T)}{\partial x \partial T} dT \\ &\qquad + \varphi(x, \Theta, T)\, dx = 0, \\ &\frac{\partial \Phi(x, \Theta, T)}{\partial \Theta} = -l. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Die erste Beziehung (6) gestattet, die Änderung dx zu bestimmen, welche der Härtungsgrad x infolge gegebener $d\Theta$ und dT der Spannung Θ und der Temperatur T erfährt. Ist diese Änderung einmal bestimmt, so bestimmt die zweite Gleichung (6) die entsprechende Änderung von l. Die Gleichungen (6) gestatten, für das untersuchte System eine Theorie zu geben, welche der von mir[1]) in Abhandlung V Kapitel 2 entwickelten nachgebildet ist.

Wir wollen betreffs der isothermen Änderungen in einfacher Weise die kleinen Unterschiede angeben, welche das in Abhandlung V Kap. 2 behandelte Problem von dem uns jetzt beschäftigenden unterscheiden.

Die isothermen Änderungen der Systeme, auf welche sich das erste Problem bezieht, können sowohl in der Ebene $\Pi O x$ wie in der Ebene $\Pi O v_x$ dargestellt werden. Je nach dem Falle ist die Ordinate die normale Variable x oder die normale Variable v. Die Abscisse aber ist

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 652 (1900).

in beiden Fällen die Grösse Π, das heisst der Quotient aus der äusseren Bedingung und einer negativen Konstanten $-M$.

Die isothermen Änderungen der Systeme, auf welche sich das zweite Problem bezieht, können sowohl in der Ebene ΘOx wie in der Ebene ΘOl_x dargestellt werden. Je nach dem Falle ist die Ordinate die normale Variable x oder die normale Variable l. Die Abscisse aber ist in beiden Fällen die Grösse Θ, d. h. der Quotient aus der äusseren Bedingung und einer positiven Konstanten $\Omega_0 L_0$.

Daher geht aus der unmittelbaren Anschauung der folgende Schluss hervor:

Alles, was von der Darstellung der isothermen Änderungen der ersten Systeme in der Ebene ΠOx (oder in der Ebene ΠOv_x) gesagt worden ist, kann von der Darstellung der isothermen Änderungen der zweiten Systeme in der Ebene ΘOx (oder in der Ebene ΘOl_x) unter der Bedingung wiederholt werden, dass man die Worte: **„oberhalb, unterhalb, ansteigen, sich herabsenken“** unverändert stehen lässt und die Worte: **„links, rechts, linksläufig, rechtsläufig“** durch die Worte: **„rechts, links, rechtsläufig, linksläufig“** ersetzt.

Diese Regel gestattet uns, in Verbindung mit den in meiner Abhandlung V aufgestellten Sätzen, die folgenden Theoreme auszusprechen:

Erster Fall: Der Härtungsgrad ist eine Variable x.

In der Ebene ΘOx steigt jede aufsteigende Isotherme von links nach rechts an, jede absteigende Isotherme senkt sich von links nach rechts herab.

In der Ebene ΘOl_x steigt jede aufsteigende Isotherme von links nach rechts an, jede absteigende Isotherme senkt sich von rechts nach links herab.

In der Ebene ΘOx steigt jeder Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher stabile natürliche Zustände darstellt, von links nach rechts an, jeder Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher instabile natürliche Zustände darstellt, senkt sich von links nach rechts herab.

In der Ebene ΘOl_x steigt der Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher stabile Zustände darstellt, von links nach rechts an. In der Nachbarschaft des Übergangspunktes, wenn ein solcher vorhanden ist, senkt sich der Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher instabile Zustände darstellt, von links nach rechts herab.

Alle Schleifen, in welche man einen geschlossenen Umriss, der in der Ebene ΘOx einen isothermen Kreisprozess darstellt, zerlegen kann, sind linksläufige Schleifen.

Alle Schleifen, in welche man einen geschlossenen Umriss, der in der Ebene ΘOl_x einen isothermen Kreisprozess darstellt, zerlegen kann, sind linksläufige Schleifen.

Zweiter Fall: Der Härtungsgrad ist eine Variable y.

In der Ebene ΘOy steigt jede aufsteigende Isotherme von rechts nach links an. Jede absteigende Isotherme senkt sich von links nach rechts herab.

In der Ebene ΘOl_y steigt jede aufsteigende Isotherme von links nach rechts an. Jede absteigende Isotherme senkt sich von rechts nach links herab.

In der Ebene ΘOy senkt sich jeder Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher stabile natürliche Zustände darstellt, von links nach rechts herab. Jeder Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher instabile natürliche Zustände darstellt, steigt von links nach rechts an.

In der Ebene ΘOl_y steigt der Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher stabile Zustände darstellt, von links nach rechts an. In der Nachbarschaft des Übergangspunktes, wenn ein solcher vorhanden ist, senkt sich der Teil der natürlichen Zustandslinie, welcher instabile Zustände darstellt, von links nach rechts herab.

Alle Schleifen, in welche man einen geschlossenen Umriss, der in der Ebene ΘOy einen isothermen Kreisprozess darstellt, zerlegen kann, sind rechtsläufige Schleifen.

Alle Schleifen, in welche man einen geschlossenen Umriss, der in der Ebene ΘOl_y einen isothermen Kreisprozess darstellt, zerlegen kann, sind linksläufige Schleifen.

§ 2. Schmieden und Härten.

Die soeben ausgesprochenen Grundsätze werden uns nun gestatten, die folgende Frage zu lösen:

Gegeben seien zwei Spannungen Θ und Θ', von denen die zweite Θ' grösser sei als die erste Θ, aber kleiner als die Abscisse H des Übergangspunktes. Man nehme den Draht in dem stabilen natürlichen Zustande, welcher der Spannung Θ entspricht. Man lässt die Spannung bis zum Wert Θ' anwachsen

und führt sie dann wieder auf den Wert Θ zurück. Gefragt wird nach dem Sinne der Änderung, welche der Härtungsgrad erfährt.

Erster Fall: Der Härtungsgrad ist eine Variable x.

Aus dem am Ende des vorangehenden § Gesagten kann man leicht schliessen, dass der darstellende Punkt einen Weg ABC beschreibt, wie ihn die Fig. 15 anzeigt.

Die Ordinate $Ox' = x'$ des Punktes C ist höher als die Ordinate $Ox = x$ des Punktes A. Die Schwankung, welche die Spannung vom Werte Θ bis zum Werte Θ' hin und wieder zurück zu Θ erfährt, hat die Wirkung, den Härtungsgrad des Körpers zu vermehren.

Man würde ohne Mühe einsehen, dass das auch ebenso ist in dem Falle, wo Θ' kleiner als Θ ist.

Unter diesen bestimmten Bedingungen kann man sagen, dass das Kaltschmieden eine Wirkung in demselben Sinne erzeugt, wie das Abschrecken.

Wir haben gesehen, dass die Herren Osmond und Werth die Richtigkeit dieses Satzes bezüglich der verschiedenen Eisenkarburete annahmen. Er ist ebenso richtig für eine Menge anderer Metalle.

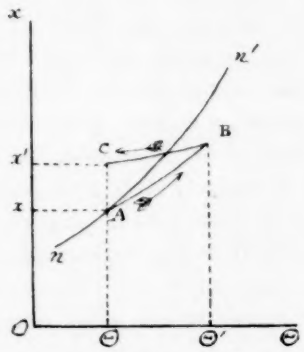


Fig. 15.

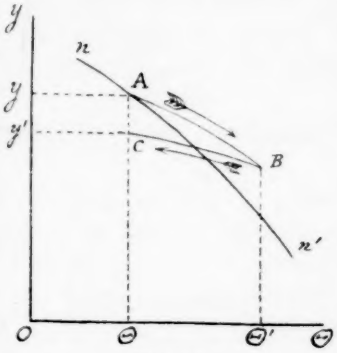


Fig. 16.

Zweiter Fall: Der Härtungsgrad ist eine Variable y.

Die im vorangehenden § ausgesprochenen Sätze zeigen uns, dass die Bahn ABC des darstellenden Punktes so liegt, wie es die Fig. 16 angiebt.

Die Ordinate $Oy' = y'$ des Punktes C ist kleiner als die Ordinate $Oy = y$ des Punktes A. Die Schwankung, welche die Spannung

vom Werte Θ auf den Wert Θ' bringt und dann wieder auf den Wert Θ zurückgehen lässt, hat die Wirkung, den Härtungsgrad des Körpers zu vermindern.

Man würde ohne Mühe einsehen, dass das ebenso ist in dem Falle, wo Θ' kleiner als Θ ist.

Unter diesen bestimmten Bedingungen kann man sagen, dass das Kaltschmieden und das Abschrecken Wirkungen von entgegengesetztem Sinne erzeugen.

Wir wissen, dass der Härtungsgrad für das Nickel und die Eisennickelsorten eine Variable y ist. Herr Cantone[1]) hat nun auch beobachtet, dass das Kaltschmieden beim Nickel Wirkungen von entgegengesetztem Sinne, wie das Abschrecken, hervorbrachte, im Gegensatz zu dem, was sonst bei der Mehrzahl der Metalle geschieht.

§ 3. Die Dehnungsstufe der angelassenen Körper.

Wir wollen uns im folgenden auf den Fall beschränken, wo die Härtung eine Variable x ist. Der Leser wird diese Betrachtungen ohne Mühe auf den Fall ausdehnen, wo der Härtungsgrad eine Variable y ist.

In der Ebene ΘOx (Fig. 17) steigt der Teil ni der natürlichen Zustandslinie, welcher stabilen Zuständen entspricht, von links nach rechts an. Der Teil $n'i$, welcher instabilen Zuständen entspricht, senkt sich von links nach rechts.

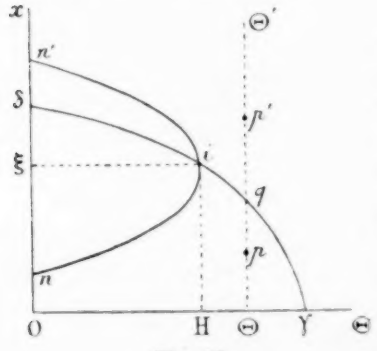


Fig. 17.

Der Anblick der Figur 17 zeigt uns beim Vergleich mit der Figur 9, dass man bezüglich der Veränderungen, welche x erfährt, wenn man die Spannung Θ bei konstanter Temperatur T verändert, d. h. also bezüglich des Kaltschmiedens durch Zug Wort für Wort das wiederholen kann, was wir bezüglich der Veränderungen gesagt haben, welche x bei konstanter Spannung durch die in der Temperatur vorkommenden Schwankungen erfährt, d. h. also das, was wir bezüglich der Erscheinungen des Härtens (Abschreckens) und Anlassens gesagt haben.

Es wird genügen, alle die im vorangehenden Kapitel aufgestellten Betrachtungen wieder aufzunehmen, indem man einfach für die Temperatur T die Spannung Θ einsetzt.

[1]) Rend. dell' Accad. R. dei Lincei **4**, 31 (1895).

Besonders ist die Frage interessant, was geschieht, wenn man den Draht der langdauernden Wirkung einer physikalisch konstanten Belastung, welche grösser als H ist, unterwirft.

Um diese Frage vollständig zu erörtern, ist es angemessen, in der Ebene ΘOx die Linie $\gamma i \delta$ zu ziehen, welche der im vorangehenden Kapitel stets betrachteten Linie $\gamma I \delta$ in der Ebene TOx analog ist.

Wir wollen nun eine physikalisch konstante Spannung Θ, welche grösser als H ist, nehmen. a sei die mittlere Amplitude der Spannungsschwankungen um den Wert Θ herum, und n sei die mittlere Anzahl der Schwankungen in der Zeiteinheit. Wir wollen n und a als nahezu konstant voraussetzen.

Solange der darstellende Punkt p unterhalb des Punktes q ist, wo die Linie $\Theta\Theta'$ die Linie $i\gamma$ trifft, wächst die Variable x durch die Schwankungen der Spannung. Dieses Anwachsen ist aber den folgenden zwei Gesetzen unterworfen:

1. Die Geschwindigkeit, mit welcher x wächst, vermindert sich immer mehr.

2. Die Teile des Drahtes, wo x den grössten Wert hat, sind auch diejenigen, wo x am langsamsten wächst, so dass die Härtungsunterschiede, welche zwischen den verschiedenen Teilen des Drahtes vorher bestanden, sich zu verkleinern streben.

Wenn der darstellende Punkt p' sich über dem Punkte q befindet so wächst der Wert von x bei den Spannungsschwankungen immer weiter, aber dieses Anwachsen ist den folgenden zwei Gesetzen unterworfen:

1. Die Geschwindigkeit, mit welcher x wächst, wird immer mehr beschleunigt.

2. Die Teile des Drahtes, wo x den grössten Wert hat, sind auch diejenigen, wo x am schnellsten wächst, so dass die Härtungsunterschiede, welche vorher in den verschiedenen Teilen des Drahtes bestanden, sich immer mehr vergrössern. Der kalt geschmiedete Draht wird ein heterogenes Gefüge haben.

Man kann sagen, dass der Körper infolge der Spannung eine echte Überhitzung (Verbrennung) auch ohne Erhöhung der Temperatur erfährt.

Wir wollen jetzt sehen, welche Erscheinungen diesen verschiedenen Änderungen der Variablen x entsprechen werden, wenn man die linearen Dilatationen des Drahtes beobachtet.

Es ist schon an sich klar, dass die Verlängerungen, welche die Spannung bei einem von dauernden elastischen Veränderungen freien,

aber zum Kaltschmieden geeigneten Drahte erzeugt, die engsten Analogien mit den Verlängerungen haben, welche die Spannung bei einem von chemischen Zustandsänderungen freien, aber zu dauernden elastischen Veränderungen fähigen Drahte bestimmt. Indessen bestehen doch zwischen den beiden Erscheinungen gewisse Unterschiede, welche wir jetzt klarlegen wollen.

Wir denken uns den Draht auf eine konstante Temperatur gebracht und einer physikalisch konstanten Spannung Θ_0 unterworfen. n und a seien die mittlere Anzahl in der Zeiteinheit und die mittlere Amplitude der Spannungsschwankungen. Wir wollen diese Werte als nahezu konstant annehmen. x wächst mit einem Mittelwerte u, welcher durch die folgende, der Gleichung (8) im Kapitel I analoge Gleichung:

$$u = -2na\frac{\varphi(x, \Theta_0)}{\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right)^2 - [\varphi(x, \Theta_0)]^2} \tag{7}$$

gegeben ist. Die mittlere Beschleunigung dieser Zustandsänderung wird sein:

$$\frac{du}{dt} = \frac{\partial u}{\partial x}\frac{dx}{dt} = u\frac{\partial u}{\partial x},$$

so dass man haben wird:

$$\frac{\frac{du}{dt}}{u} = \frac{\partial u}{\partial x} = -2na\frac{\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} - 2\varphi\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^3} + \varphi^2\frac{\partial \varphi}{\partial x}}{\left[\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right)^2 - \varphi^2\right]^2}. \tag{8}$$

Die Linie $\gamma i \delta$ hat als Gleichung:

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} - 2\varphi\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^3} + \varphi^2\frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0. \tag{9}$$

Das erste Glied der Gleichung (9) ist positiv unterhalb der Linie $\gamma i \delta$ und negativ oberhalb derselben.

Wir wollen mit v die mittlere Verlängerungsgeschwindigkeit des Drahtes bezeichnen.

Die letzte Gleichung (6) giebt uns:

$$v = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \Theta}u.$$

Wir werden daraus ableiten:

$$\frac{dv}{dt} = -\left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^2 \partial \Theta}u^2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \Theta}\frac{du}{dt}\right) = -u\left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^2 \partial \Theta}u + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \Theta}\frac{\partial u}{\partial x}\right)$$

und auch:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^2 \partial \Theta} u + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \Theta} \frac{\partial u}{\partial x}\right).$$

Wir werden also haben:

$$-\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \Theta} \frac{\frac{dv}{dt}}{v} = \frac{\partial v}{\partial x} = -\left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^2 \partial \Theta} u + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \Theta} \frac{\partial u}{\partial x}\right)$$

oder auch infolge der Gleichungen (7) und (8):

$$\left.\begin{aligned} &-\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \Theta} \frac{\frac{dv}{dt}}{v} = \frac{\partial v}{\partial x} = 2na \times \\ &\frac{\left[\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right)^2 - \varphi^2\right] \frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^2 \partial \Theta} \varphi + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \Theta}\left[\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} - 2\varphi \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^3} + \varphi^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right]}{\left[\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right)^2 - \varphi^2\right]^2}. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Wir wollen in der Ebene ΘOl die Linie CD (Fig. 18) betrachten, welche durch die Gleichung definiert wird, die man erhält, wenn x in den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &\left[\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right)^2 - \varphi^2\right] \frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^2 \partial \Theta} \varphi \\ &+ \left[\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} - 2\varphi \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^3} + \varphi^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right] \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \Theta} = 0, \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \Theta} = -l. \quad (12)$$

eliminiert wird. Diese Linie geht sicherlich durch den Punkt I, denn in dem Zustande des Systems, dem dieser Punkt entspricht, hat man:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \Theta} = 0, \quad \varphi = 0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0.$$

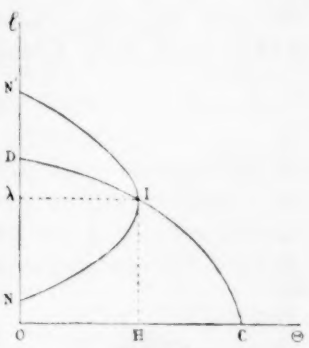


Fig. 18.

Sie teilt die Ebene in zwei Gebiete. In einem jeden dieser Gebiete hat das Resultat, das man erhält, indem man für x im ersten Gliede dieser Gleichung (11) seinen Ausdruck als Funktion von l und von Θ nach der Gleichung (12) einsetzt, ein Vorzeichen, das wir jetzt bestimmen wollen. Zu diesem Zwecke nehmen wir einen Punkt der Linie NIN'. Für einen solchen Punkt reduziert

sich das erste Glied der Gleichung (11) auf:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \Theta}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

Infolge der Gleichung (6) und der Ungleichung (3) hat man:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \Theta} > 0,$$

so dass dieses erste Glied von entgegengesetztem Vorzeichen ist wie $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$. Es ist also negativ in jedem Punkte des Astes NI, welcher die stabilen natürlichen Zustände darstellt, und positiv in jedem Punkte des Astes IN', welcher die instabilen natürlichen Zustände darstellt.

Man kann also den folgenden Satz aussprechen:

Die Linie CID teilt die Ebene ΘOl in zwei Gebiete. In dem einen dieser Gebiete, welches die Linie IN enthält, ist $\frac{\partial v}{\partial x}$ stets negativ, im anderen Gebiete, welches die Linie IN' enthält, ist $\frac{\partial v}{\partial x}$ stets positiv.

Ferner gestattet die Gleichung (10) in Verbindung mit der vorstehenden Ungleichung ebenso den folgenden Satz auszusprechen:

Im ersten Gebiete ist das Verhältnis $\frac{\frac{dv}{dt}}{v}$ negativ, im zweiten Gebiete ist es positiv.

Nehmen wir an, wir haben einen Körper, für welchen x einen sehr kleinen Wert hat, d. h. einen sehr weichen Körper, und wir unterwerfen ihn einem allmählich wachsenden Zuge. Wir wollen uns ferner zunächst denken, dass diese Dehnung mit äusserster Langsamkeit ausgeführt werde, oder mit anderen Worten, dass der Draht eine äusserst lange Zeit der Wirkung eines jeden der auf ihn wirkenden Gewichte unterworfen bleibt.

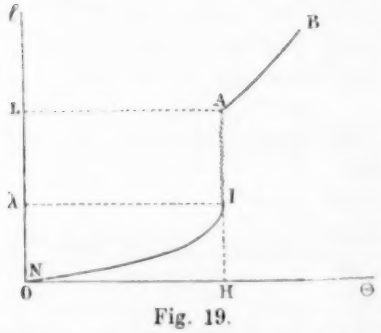


Fig. 19.

Solange die angewandte Spannung kleiner als H ist, verlängert sich der Draht, bis die Dilatation den Wert erreicht hat, welcher dem natürlichen Zustande bei dieser Spannung und bei dieser Temperatur entspricht. Der darstellende Punkt folgt in der Ebene ΘOl der Linie NI (Fig. 19).

Sobald die Spannung aber die Spannung H um eine noch so kleine Grösse überschreitet, beginnt der Draht sich unter dem Einflusse der kleinen Spannungs- und Temperaturschwankungen mit einer immer schneller werdenden Geschwindigkeit zu verlängern. Der darstellende Punkt beschreibt eine Linie, welche sich nur wenig von einer Parallelen zu Ol entfernt.

Diese Verlängerung ist keine unbegrenzte: Sie führt die lineare Dilatation l vom Werte λ auf den Wert L, der durch die Gleichung:

$$\frac{\partial \Phi(1, H)}{\partial H} = -L$$

gegeben ist und dem vollständig gehärteten Körper (mit $x = 1$) entspricht. Wenn dieser Zustand erreicht ist, verlängert sich der Körper, dessen chemischer Zustand unveränderlich geworden ist, nach den gewöhnlichen Gesetzen der Dehnung. Der darstellende Punkt beschreibt die Linie AB.

Die Erscheinung des „Verbrennens" durch Dehnung bei einem einer sehr langsamen Zugwirkung unterworfenen Drahte drückt sich also in der Zeichnung, welche die linearen Dilatationen als Funktion der Spannungen darstellt, durch das Vorhandensein einer Stufe IA, welche parallel zur Koordinatenaxe der Dilatationen ist, aus. Diese Stufe beschreibt der darstellende Punkt in der Richtung von I nach A in beschleunigter Bewegung.

Das Vorhandensein einer solchen Stufe ist schon sehr lange von den Praktikern beobachtet worden, die mit angelassenem Eisen oder Stahl Zugproben ausgeführt haben. Dieser Stufe begegnet man niemals bei den abgeschreckten oder kaltgeschmiedeten Eisen- oder Stahlsorten[1]). Die Herren Osmond und Werth[2]) haben zuerst zur Deutung dieser Stufe die Annahme vorgeschlagen, dass eine genügend grosse Zugbeanspruchung in der Kälte eine ähnliche Änderung hervorrufen könnte, wie sie bei dem Barrettschen Phänomen ohne jede Zugbeanspruchung durch eine genügend grosse Temperaturerhöhung erzeugt wird.

Die Spannung, durch welche die beschleunigte Verlängerung des Drahtes sich vollzieht, hat von den Praktikern verschiedene Namen erhalten: Strapazierungsgrenze (limite de fatigue), Tragfähigkeit[3]) (limite des tabilité), Überanstrengungspunkt (break-

[1]) G. Charpy, Compt. rend. **117**, 539 (1893); **118**, 868 (1894).

[2]) Stahl und Eisen **6**, 539 (August 1886); La lumière électrique **35**, 428 (1886)

[3]) Cavalli, Mémoire sur la théorie de la résistance statique et dynamique des solides, surtout aux impulsions comme celle du tir des canons (Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino (2) **22**, 157 (1860).

down point). Todhunter[1]) nennt ihn den Punkt des Nachgebens (yield point). Es muss wohl bemerkt werden, dass diese Spannung nicht eine bestimmte und nur so lange gleich H ist, als man die Zugbeanspruchung als eine unendlich langsame voraussetzt. Wenn die Zugbeanspruchung nicht unendlich langsam geschieht, wird sich die beschleunigte Verlängerung bei einer Spannung vollziehen, welche von der Art und Weise, wie man den Zug ausübt, abhängen wird, und welche im allgemeinen um so grösser sein wird, je plötzlicher die Zugbeanspruchung geschieht[2]).

Die beschleunigte Verlängerung, von der wir soeben gesprochen haben, bietet offenbare Analogien zu der beschleunigten Verlängerung, welche sich während der Periode des lokalen Fliessens (Abhandlung IV, Kap. 2 § 3[3]) vollzieht. Sie unterscheidet sich von dieser aber dadurch, dass sie nicht unbegrenzt ist. Sie vollzieht sich ausserdem bei viel geringeren Spannungen, so dass man bei demselben gespannten Drahte nacheinander den yield point und den flow locally beobachten kann, wie z. B. in den Versuchen von Kennedy, die Todhunter[4]) wiedergiebt.

Die hier von uns soeben untersuchte beschleunigte Verlängerung bietet auch noch andere beachtenswerte Eigentümlichkeiten.

Der untersuchte Draht ist im allgemeinen nicht homogen. Seine verschiedenen Elemente haben verschiedene Härtung, welche verschiedenen Werten von x entspricht. Da nun $\frac{\partial v}{\partial x}$ positiv ist, wenn sich der darstellende Punkt über der Linie CID befindet, so sind es die am stärksten abgeschreckten Punkte, welche sich am schnellsten verlängern. Mit anderen Worten: Jedes Element für sich erfährt seine eigene beschleunigte Verlängerungserscheinung. Diese Erscheinung beginnt für jeden der Teile um so früher und endigt um so früher, einen je grösseren Wert für x jeder Teil anfänglich zeigte. Hieraus erklären sich einzelne besondere Umstände, welche von einer Menge von Beobachtern bemerkt worden sind.

Masson[5]) hatte bemerkt, „dass die festen Körper sich nicht in stetiger Weise, sondern ruckweise verlängern.“ Kennedy[6]) bemerkt,

---

[1]) A history of the theory of elasticity **1**, 887.
[2]) G. Charpy, Compt. rend. **118**, 868 (1894).
[3]) Diese Zeitschr. **28**, 615 (1899).
[4]) Loc cit.
[5]) Ann. Chim. Phys. **3**, 454 (1841).
[6]) Todhunter, loc. cit.

dass während der Periode, welche er Zeit der Nachgiebigkeit (yield-stage) nennt, und welche der von mir beschriebenen Stufe entspricht, sich grosse Verlängerungen an den verschiedenen Punkten des Stabes, aber durchaus nicht gleichzeitig, sondern nacheinander vollziehen.

Die Herren Osmond und Werth[1]) äussern sich über dieselbe Erscheinung folgendermassen:

„Da die verbindende Kittmasse niemals in absolut gleichförmiger Weise verteilt ist, so können einzelne Kerne ihre dünnere Umhüllung unter einem geringeren Drucke zerbrechen. Andere, welche auf einer oder mehreren Seiten keine Umhüllung haben, deformieren sich noch stärker. Daher kommen jene zuweilen sichtbaren Risse auf der Oberfläche der Probebarren und die Geräusche, die man während der Probe hört. Jede Zelle hat in Wirklichkeit ihre eigene Elastizitätsgrenze, und das, was man als Eigentümlichkeit des Stahles auffasst, entspricht nur dem Maximum einer mehr oder weniger unregelmässigen Erscheinung."

Schliesslich hat Herr André Le Chatelier[2]) eine ausführliche Beschreibung dieser ruckweisen Verlängerung gegeben, welche vollständig mit der soeben von mir angegebenen theoretischen Erklärung übereinstimmt. „Man kann," so sagt er, „sich die Sache in folgender Weise vorstellen: Durch die erste dauernde Formänderung wird die Umwandlung eines kleinen Metallteiles erzeugt, welcher unter Verlust seiner Verlängerungsfähigkeiten widerstandsfähiger wird. Der Stab hört also auf, sich zu verlängern, bis die Belastung gross genug geworden ist, um die Zerreissung dieses umgewandelten Metalles zu erzeugen. Das nicht umgewandelte Metall befindet sich nun unter einer Belastung, welcher es nicht standhalten kann, und es verlängert sich plötzlich. Diese Verlängerung bewirkt eine neue teilweise Umwandlung u. s. w. Jeder Ruck würde so einer Art von innerer Zerreissung entsprechen."

Wir wollen auf den drei Axen eines rechtwinkeligen Koordinatensystems die Werte der Temperatur T, der Spannung Θ und Härte x auftragen (Fig. 20). In Bezug auf die drei Axen wird die Gleichung:

$$\varphi(x, \Theta, T) = 0$$

eine Oberfläche darstellen, die natürliche Zustandsfläche.

Bezüglich der Form dieser Oberfläche besitzen wir bereits einige Kenntnisse. Wir wissen durch das im vorangehenden Kapitel Gesagte

[1]) Théorie cellulaire des propriétés de l'acier (Ann. des min. (8) **8**, 80 (1885).
[2]) Le génie civil **19**, 109 (1891).

dass die Ebene $\Theta = 0$ diese Oberfläche längs einer Kurve NIN' schneidet, welche im Punkte I, der dem T-Werte H entspricht, eine zu Ox parallele Tangente zulässt. Den Temperaturen unter H entsprechen im allgemeinen zwei Punkte dieser Kurve. Den Temperaturen über H entspricht kein Punkt dieser Kurve.

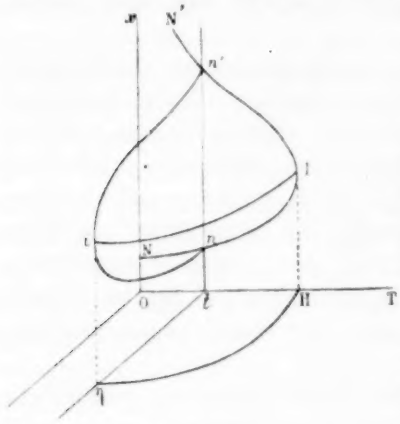


Fig. 20.

Andererseits haben wir soeben gesehen, dass die Ebene $T = t$, wo t die gewöhnliche Temperatur bedeutet, dieselbe Oberfläche längs einer Linie nin' schnitt, welche im Punkte i eine zu Ox parallele Tangente zulässt. Der Punkt i entspricht einem Θ-Werte, den wir in diesem Paragraphen mit H bezeichnet haben, und den wir von nun an η nennen werden. Den Spannungen unter η entsprechen zwei verschiedene Punkte auf der Kurve nin'. Den Spannungen über η entspricht kein Punkt auf der Linie nin'.

Die beiden Punkte I und i sind zwei Punkte des scheinbaren Umrisses Ii der natürlichen Zustandsfläche für einen in der Richtung der Ox-Axe unendlich weit entfernten Beobachter. Die Gleichungen dieses scheinbaren Umrisses sind:

$$\left.\begin{aligned} \varphi(x, \Theta, T) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial x}\varphi(x, \Theta, T) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Die Linie Ii teilt die natürliche Zustandsfläche in zwei Gebiete. Jeder Punkt des unteren Gebietes, welches nach der Ebene $TO\Theta$ hin liegt, stellt einen stabilen natürlichen Zustand dar. Jeder Punkt des oberen Gebietes stellt einen instabilen natürlichen Zustand dar.

Wenn man x aus den Gleichungen (13) eliminiert, so erhält man die auf die Axen $TO\Theta$ bezogene Gleichung für die Projektion $H\eta$ der Linie Ii auf die Ebene $TO\Theta$.

Die einfachste Annahme, die man bezüglich dieser Linie $H\eta$ machen kann, ist die folgende: Einem jeden T-Werte unter H entspricht ein einziger Punkt dieser Linie, einem jeden Θ-Werte unter η entspricht ebenso nur ein einziger Punkt dieser Linie.

Ist die Bahn dieser Linie einmal bekannt, so liefert sie uns wichtige Aufschlüsse. Sie lehrt uns nämlich für jeden Wert der Spannung den

Wert der Temperatur, bei welcher das Metall das umgekehrte Phänomen der Selbsterhitzung zu zeigen beginnt. Sie lehrt ferner für jeden Wert der Temperatur den Wert der Spannung, bei welcher sich bei einer Dehnungsprobe die Stufe zu bilden beginnt.

Wenn die Linie $H\eta$ so ist, wie wir vorausgesetzt haben, so werden wir die folgenden Sätze aussprechen können:

Bei einer gegebenen Spannung ist die niedrigste Temperatur, bei welcher man das umgekehrte Phänomen der Selbsterhitzung beobachten kann, um so tiefer, je stärker die Spannung ist.

Bei einer gegebenen Temperatur ist die niedrigste Spannung, bei welcher man die Bildung der Dehnungsstufe beobachten kann, um so kleiner, je höher die Temperatur ist.

Dieser letzte Satz ist durch die Untersuchungen von Herrn G. Charpy[1]) bestätigt worden.

---

[1]) Compt. rend. **118**, 868 (1894).

Zur Kenntnis kolloidaler Metalllösungen.

Erwiderung auf Zsigmondys Angriff.

Von

K. Stöckl und **L. Vanino.**

In der Zeitschrift für physikalische Chemie **30**, 98 suchten wir in einer Arbeit über die Natur der kolloidalen Metalllösungen den Nachweis zu erbringen, dass diese sogenannten Kolloidlösungen als Suspensionen äusserst fein verteilter fester Körper aufzufassen sind. Veranlassung zu dieser Polemik gab eine Arbeit Zsigmondys, betitelt: „Über wässerige Lösungen metallischen Goldes". Herr Zsigmondy hält nun seine Anschauung in einer weiteren Publikation aufrecht, die jedoch mehrere fundamentale Unrichtigkeiten enthält.

Total falsch ist die Behauptung, dass die Polarisation des Lichtes bei Gold enthaltenden Flüssigkeiten eine zufällige sei, ähnlich wie bei destilliertem Wasser, in dem Staubteilchen suspendiert sind. Sie widerlegt sich durch den einfachsten qualitativen Versuch. Bei der verhältnismässig geringen Anzahl von Staubteilchen in destilliertem Wasser ist auch die Menge des durch diffuse Reflexion polarisierten Lichtes sehr gering. Ganz anders aber bei den hier in Rede stehenden Flüssigkeiten.

Nicht minder falsch ist die Behauptung Zsigmondys, dass die von ihm dargestellten Medien von anderer Beschaffenheit gewesen seien als die unseren. Herr Prof. Dr. Paul hatte die Liebenswürdigkeit, uns kolloidale Goldlösungen zur Verfügung zu stellen, welche Herr Zsigmondy selbst hergestellt hatte. Sie zeigen dasselbe Verhalten wie unsere Produkte. Wir haben in unserer Abhandlung darauf hingewiesen, dass gerade der von Faraday zu Darstellung gefärbter Goldsuspensionen verwandte Phosphor ein sehr zweckmässiges Reagens ist, und wir benutzten gerade deshalb diese Lösung vorzugsweise zu unseren Untersuchungen, weil Zsigmondy dieses Produkt von den seinigen durch Formaldehyd und Alkalikarbonat hergestellten unterschieden wissen will.

Phosphor, Formaldehyd mit und ohne Alkali, auch Wasserstoffsuperoxyd und Alkali, führen, ohne besondere Fertigkeit zu benötigen, zu sehr

beständigen Suspensionen; eine mit Formaldehyd dargestellt, welche seit Juni 1898 im Laboratorium steht, hat z. B. noch nicht im mindesten abgesetzt.

Ganz unerwiesen ist die Behauptung, dass das Gold teils kolloidal gelöst, teils suspendiert ist.

Was nun endlich das Verhalten der Goldsuspensionen beim Durchgang des elektrischen Stromes betrifft, so ist diese Frage von verschiedenen Seiten so gründlich behandelt, dass eine weitere Antwort auf die diesbezügliche Bemerkung Zsigmondys höchst überflüssig erscheint.

Zum Schlusse weisen wir auf eine Arbeit von Bruni und Pappadà[1]) hin, welche den Titel führt: „Sulla natura e sulle proprietà delle soluzioni colloidali".

Dieselben schliessen ihre Arbeit mit folgenden Worten:

I dati sperimentali conducono alla conclusione seguente: che le soluzioni colloidali si debbono considerare come formate da due fasi.

Ad una identica conclusione giunsero recentemente Stöckl e Vanino, basandosi sulle proprietà ottiche delle soluzioni colloidali dei metalli.

[1]) Rend. della R. Accad. dei Lincei **9**, ser. 5ª, fasc. 11, 354 (1900).

Bücherschau.

Lehrbuch der Optik von P. Drude. XIV + 498 Seiten. Leipzig, S. Hirzel 1900. Preis M. 10.—.

Von der sehr thätigen Verlagshandlung ist die Herausgabe einer Reihe von Lehrbüchern der Physik unternommen worden, welche dem vorgeschritteneren Studierenden das Eindringen in die verschiedenen Gebiete so weit erleichtern soll, dass er an das Studium der Originalabhandlungen gehen kann, ohne durch allzu grosse Schwierigkeiten abgeschreckt und behindert zu werden. Das vorliegende, die Optik behandelnde Buch setzt demgemäss die Kenntnisse der höheren Analysis, doch nur bis zu einem ziemlich mässigen Grade, voraus. Es zerfällt in zwei ungleiche Teile, die geometrische und die physikalische Optik; von beiden ist der zweite nicht nur der ausgedehntere, sondern auch der wichtigere und originalere.

Die geometrische Optik zerfällt in die fünf Kapitel: Fundamentalgesetze, geometrische Theorie der Abbildung, physikalische Herstellung der optischen Abbildung, Strahlenbegrenzung und davon abhängige Lichtwirkungen, optische Instrumente.

Die physikalische Optik ist in drei grössere Abschnitte geteilt, die allgemeinen Eigenschaften des Lichtes, die optischen Eigenschaften der Körper und die Strahlung behandelnd. Während für den Inhalt des ersten Abschnitts keine weitere Voraussetzung, als die der transversalen Schwingungen zu machen ist, um Fortpflanzung, Interferenz, Beugung (Huygenssches Prinzip) und Polarisation zu entwickeln, dient für den zweiten Abschnitt die elektromagnetische Lichttheorie, um die optischen Eigenschaften der durchsichtigen isotropen Körper und der Krystalle abzuleiten. Diese Theorie muss für die Betrachtung der Absorption, Dispersion, der natürlichen und magnetischen Drehung durch die Aufstellung von Beziehungen zwischen den elektromagnetischen Vorgängen und dem Mittel, in welchem sie verlaufen, erweitert werden. Hieran schliesst sich naturgemäss die Erörterung der optischen Vorgänge in bewegten Körpern.

Der letzte Abschnitt von der Strahlung enthält die Kapitel: die Strahlung in energetischer Deutung, Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf reine Temperaturstrahlung, das Leuchten der Gase und Dämpfe.

Wie man sieht, handelt es sich um einen Inhalt, der auch vielfach dem Physikochemiker von grosser Wichtigkeit ist. Fügen wir hinzu, dass die Darstellung bei aller theoretischen und mathematischen Sorgfalt anregend und flüssig ist, zumal durch ihre durchgehende Beziehung auf die experimentellen Grundlagen, so ergiebt sich, dass wir es mit einer sehr schätzenswerten Bereicherung unserer wissenschaftlichen Litteratur zu thun haben, deren Studium insbesondere den auf dem photochemischen Gebiete arbeitenden Fachgenossen vielfachen Nutzen bringen wird. *W. O.*

The Theory of Electrolytic Dissociation and some of its Applications by H. C. Jones. XII + 289 S. New-York, The Macmillan Company 1900. Preis 7 Sh.

Der Zweck des vorliegenden Buches ist, den jungen Chemiker, der sich auf dem gewöhnlichen Wege die ersten chemischen Kenntnisse angeeignet hat, auf angenehme und leichte Weise in das Verständnis der wichtigsten Fortschritte der neuen allgemeinen Chemie einzuführen. Hierzu wird zunächst ein kurzer Überblick über die frühere physikalische Chemie, wie sie bis 1887 bestanden hatte, gegeben, woran sich die Schilderung der neueren Entwickelung schliesst. Es werden nacheinander behandelt Pfeffers osmotische Untersuchungen, van't Hoffs Theoreme über verdünnte Lösungen, Arrhenius' elektrolytische Dissociation. Dann folgen als Beweise für die Anwendbarkeit der Theorie der elektrolytischen Dissociation Entwickelungen über das Additivitätsgesetz der Salzlösungen, die Übertragung der Theorie des chemischen Gleichgewichts zwischen Gasen auf die Lösungen, und zum Schlusse einige Anwendungen der Dissociationstheorie auf anderweitige, namentlich elektrochemische und physiologische Erscheinungen.

Gemäss dem Zwecke des Buches wird man die Darstellung nicht sowohl auf neuen Inhalt, wie auf Zweckmässigkeit und Anschaulichkeit der Darstellung ansehen. In dieser Beziehung hat der Verfasser eine glückliche Form gefunden; das Buch liest sich flüssig, und seine Leichtverständlichkeit wird den neuen Lehren manchen Jünger zuführen. Es schliesst sich daher in seiner Weise zweckmässig den in früheren Berichten erwähnten Werken an, durch welche die englischen „Ionier" sich um die Verbreitung der neuen Lehren unter den englisch lesenden Chemikern, bemühen und wird zu deren endlichem Siege an dieser Stelle einen nicht unbeträchtlichen Teil beitragen. *W. O.*

Chemisches Praktikum von R. Abegg und W. Herz. 114 S. Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht 1900. Preis gebunden M. 3. 60.

Die Verf. betonen mit Recht, dass für die Einführung der neueren Anschauungen in den chemischen Unterricht das Verfahren, neben der Darstellung im alten Sinne eingeschaltete Kapitel zu geben, welche den „neuesten Standpunkt" wahren, sehr unzweckmässig ist. In der That wird dadurch dem Anfänger doppelte Arbeit gemacht, da er erst die alten Anschauungen in sich aufzunehmen hat und sie dann selbst auf Grund der Zufügungen umgestalten muss. Diese Umgestaltung ist vielmehr eine Aufgabe, der sich der Lehrer selbst unterziehen muss, und die Verfasser haben dies für das Anfängerpraktikum durchzuführen unternommen.

Der Inhalt bringt zuerst die Schilderung einleitender präparativer Arbeiten einfachster Art. Dann folgt der die qualitative Analyse behandelnde Teil, welcher nach einem kurzen Kapitel über die theoretischen Grundlagen die Reaktionen der Kationen- und die der Anionenbildner behandelt, worauf Tabellen über den Gang der qualitativen Analyse folgen. Beigelegt ist eine Tabelle mit zwei Eingängen, die wichtigsten Kationen und Anionen enthaltend, in die der Schüler die Eigenschaften der entsprechenden Salze einzutragen hat. Die im Inhaltsverzeichnis auf der Tasche des Hinterdeckels versprochene Tabelle des periodischen Systems hat sich an dem Exemplar des Ref. nicht entdecken lassen.

Da der Berichterstatter soeben mit einer ähnlichen Aufgabe beschäftigt ist, so ist er naturgemäss kritischer gestimmt, als er unter anderen Verhältnissen

wäre. Die nachfolgenden Bemerkungen mögen daher unter diesem Gesichtspunkte aufgenommen werden, nachdem den Verfassern vorher noch der schuldige Dank für die durchaus zeitgemässe und im ganzen wohlgelungene Arbeit ausgesprochen worden ist.

Zunächst sei auf eine gewisse Unklarheit in dem viel benutzten Ausdruck Elektroaffinität hingewiesen, die durch seine Seite 34 gegebene Definition als „verschieden grosses Bindungsvermögen für elektrische Ladung" nicht beseitigt wird. Es sei daher hier nochmals hervorgehoben, dass es sich thatsächlich nur um einen Unterschied der freien Energie zweier verschiedener Zustände, des sogenannten elementaren und des Ionenzustandes handeln kann. Diese Unklarheit macht sich in den Anwendungen geltend, z. B. Seite 19 bei der Darstellung der Schwefelwasserstoffentwickelung aus Schwefeleisen. Die entscheidende Rolle der Löslichkeit des Sulfids ist hier wie bei der Kupfersulfidfällung Seite 21 nicht zu ihrem Rechte gekommen. Die Seite 36 gegebene Auffassung des Massenwirkungsgesetzes als Folge einer Verschwindungstendenz der Stoffe ist einseitig; man erhält ganz dasselbe Ergebnis, wenn man umgekehrt allen Stoffen eine Entstehungstendenz zuschreibt, d. h. diese Grundlegung ist für den Anfänger nicht geeignet.

Irreführend für den Anfänger ist ferner Seite 51 die Angabe, dass bei der Fällung des normalen Baryumchromats mit Dichromation der Niederschlag sich unter „Abspaltung von Chromsäureanhydrid" bilde. Er wird sich vergeblich nach den roten Krystallen des Anhydrids umsehen.

Und so liesse sich noch hier und da eine Ausstellung machen. Doch dies sind Unebenheiten, die sich beim Gebrauch abschleifen, und deren Beseitigung in einer hoffentlich bald erscheinenden zweiten Auflage bewerkstelligt werden kann.

Auf die wertvolle Neuerung eines systematischen Erkennungsganges für die Anionen sei besonders hingewiesen. *W. O.*

Lehrbuch der anorganischen Chemie von A. Hollemann, deutsch bearbeitet von W. Manchot. XII + 439 S. Leipzig, Veit & Co. 1900. Preis gebunden M. 10.—.

Nachdem schon vor längerer Zeit über den ersten Versuch, den elementaren chemischen Unterricht auf Grund der neugewonnenen Anschauungen durch ein Lehrbuch zu sichern, bei Gelegenheit des Werkes von Bodländer (**20,** 476) zu berichten war, liegt nunmehr ein zweites derartiges Unternehmen von einem Verf. vor, dessen Kompetenz hierzu schon durch sein vom modernen Standpunkte geschriebenes Lehrbuch der organischen Chemie (**20,** 478) erwiesen ist.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass derartige Bücher, und zwar recht viele, von verschiedenen Verfassern in verschiedenem Umfange und für verschiedene Leserkreise geschriebene, ein dringendes Bedürfnis sind. Denn da der gesamte elementare Unterricht in der Chemie gemäss den neueren Anschauungen umgestaltet werden muss, so ist es am besten, diese Arbeit gleichzeitig an möglichst verschiedenen Stellen vorzunehmen, um die unbequeme Übergangszeit so kurz wie möglich zu machen. Den lehrenden Kollegen, welche die anorganische Chemie vorzutragen haben, mit ihren eigenen Forschungen sich aber in anderen Gebieten bethätigen, wird es eine willkommene Erleichterung sein, die erforderliche Umgestaltungsarbeit in einem brauchbaren Lehrbuche gethan zu finden, anstatt sie

selbst ausführen zu müssen. Für die Schüler ist es eine noch dringendere Notwendigkeit, dass sie die neuen Errungenschaften nicht als eine mehr oder weniger unangenehme Zuthat zu der gewöhnlichen Chemie bekommen (also nach den Worten eines englischen Kollegen die Suppe und das Fleischextrakt einzeln verzehren müssen), sondern, wie es die Natur der Sache fordert, als einen wesentlichen Bestandteil der täglichen Chemie.

Was das vorliegende Buch anlangt, so ist es bei seinem mässigen Umfange für den Studenten im ersten und zweiten Semester geeignet, und der Verf. wendet grosse Sorgfalt darauf, dass der Vortrag des Inhaltes stetig vom Bekannten zum Unbekannten fortschreitet, und dass die einzelnen allgemeinen Gesetze erst dann ausgesprochen werden, wenn ihr Inhalt an einem besonderen Falle klar gemacht werden kann. In dieser Beziehung ist das Buch den meisten anderen von ähnlichem Inhalt und Zweck, die dem Berichterstatter bekannt sind, erheblich überlegen. Wenn noch nicht alles erreicht sein dürfte, was in dieser Beziehung zu erstreben ist, so darf man mit dem thatsächlich vorhandenen Fortschritte doch sehr zufrieden sein.

Eine gleiche Anerkennung kann in Bezug auf die Vorsicht bei der Einführung der üblichen Hypothesen der Chemie ausgesprochen werden.

In den Einzelheiten zeigt sich der Verf. vorzüglich orientiert, so dass Anstände von Belang kaum zu machen sind. Wir haben es also mit einem durchaus empfehlenswerten Hilfsmittel für die bevorstehende Änderung des chemischen Elementarunterrichtes zu thun, dem eine recht grosse Verbreitung zu wünschen ist.

W. O.

Elektroplatierung, Galvanoplastik und Metallpolierung von W. Pfannhauser. Vierte Auflage des Werkes: **„Die galvanische Metallplatierung“**, bearbeitet von Wilh. Pfannhauser sen. und Dr. W. Pfannhauser jun. XIV + 600 S. Wien, Spielhagen & Schurich 1900. Preis M. 7·50; gebunden M. 8·50.

Das vorliegende Werk ist zunächst auf den reichlichen praktischen Erfahrungen des ersten Verf. entstanden und wendet sich auch in erster Linie an den Praktiker, welcher sich über die Technik des elektrischen Metallniederschlages Rat verschaffen will. Über diese Seite der Arbeit kommt dem Berichterstatter kein Urteil zu, und er kann nur wiederholt darauf hinweisen, dass die aus der Praxis gesammelten Erfahrungen über die Metallfällung auch für den wissenschaftlichen Forscher von anregender Bedeutung sind, zumal gerade auf diesem Gebiete die Praxis der Wissenschaft weit vorausgegangen ist; es sei nur beispielsweise an die praktische Hauptfrage, die nach der Gewinnung eines glatten und zusammenhängenden Niederschlages, erinnert, über welche die Wissenschaft fast nichts zu sagen weiss.

Dem praktischen Teile ist eine theoretische Einleitung vorausgeschickt, welche vom modernen Standpunkte abgefasst ist und zu wesentlichen Erinnerungen nicht viel Anlass giebt. Nur möchte die Seite 139 dargelegte Auffassung, nach welcher ein positiv geladenes Wasserstoffion an der Kathode nicht nur entladen, sondern auch negativ umgeladen wird, um dann abgestossen zu werden und sich mit dem nächsten entgegenkommenden Wasserstoffion zu neutralem Wasserstoff zu vereinigen, eine entbehrliche Verwickelung darstellen, wenn sie auch bei ihrem hypothetischen Charakter nicht unmittelbar falsch genannt werden kann, da sie mit den quantitativen Verhältnissen in Übereinstimmung steht. Auf Metalle, die sich

an der Kathode abscheiden, und welche im gasförmigen und (in Quecksilber) gelösten Zustande einfache Molekeln im Sinne der Molekurlarhypothese bilden, ist diese Vorstellung ohnehin nicht anwendbar.

Sehr dankenswert ist, dass bei Gelegenheit der Erörterungen über die Vorgänge in den galvanischen Bädern auf die zahlreichen Fragen hingewiesen wird, die vom Standpunkte der heutigen Elektrochemie hier noch der Beantwortung harren. *W. O.*

Die Diastasen und ihre Rolle in der Praxis von J. Effront, deutsch von M. Bücheler. 1. Band: **Die Enzyme der Kohlehydrate und die Oxydasen.** XI + 340 Seiten. Leipzig und Wien, F. Deuticke 1900. Preis M. 7.—.

Von den mehreren anderen Werken, die in neuester Zeit über den gleichen Gegenstand erschienen sind, zeichnet sich das vorliegende dadurch aus, dass es von einem Manne geschrieben ist, dem ausgedehnte praktische Erfahrungen zu Gebote stehen, und der dabei mancherlei gesehen hat, was dem Forscher im Laboratorium zu entgehen pflegt. Für den, der die katalytischen Wirkungen der Fermente, soweit sie dem praktischen Gebrauche dienen, kennen lernen will, ist daher das Buch von den vorhandenen vielleicht das geeignetste.

Weniger gut kommt die theoretische oder allgemeine Seite der Angelegenheit fort. Wenn der Verfasser sich auch meist mit sachgemässer Kritik den unhaltbaren älteren Hypothesen über das Wesen der Enzymwirkung gegenüberstellt, so schüttet er doch einerseits dabei das Kind mit dem Bade aus, indem er beispielsweise den Zusammenhang zwischen Enzymwirkung und katalytischer Wirkung leugnet. Andererseits ist er wenig glücklich in seinen eigenen Anschauungen, denn die Seite 30 ausgesprochene Ansicht, dass die Enzyme „die innere Energie der Stoffe, auf welche sie wirken, erhöhen und sie zu Spaltungen und Vereinigungen geeigneter machen", ist offenbar mit dem zweiten Hauptsatze nicht vereinbar. So liessen sich noch an verschiedenen anderen Stellen Unzulänglichkeiten aufweisen, die meist daher rühren, dass Reaktionsbeschleunigung und Energiesteigerung nicht auseinander gehalten, sondern für identisch angesehen werden. Dies ist übrigens ein ungemein verbreiteter Irrtum, der dem Verfasser keineswegs allein zur Last fällt.

Die Übersetzung lässt zu wünschen übrig. Sätze, wie Seite 217: . . . „dass die Bestimmung der zuzusetzenden Menge Alkali auf einfachem, alkalimetrischem Wege nicht zu bestimmen ist", sind nicht ganz selten. Zuweilen muss man den deutschen Text ins Französische zurückübersetzen, um die Meinung des Autors zu ermitteln. *W. O.*

V. von Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. Neunte Auflage, bearbeitet von R. Anschütz. Erster Band: **Chemie der Fettkörper.** XVI + 705 S. Bonn, F. Cohen 1900. Preis M. 13.—.

Über die früheren Auflagen dieses sorgfältigen und zuverlässigen Werkes ist bereits mehrfach berichtet worden, so dass ein Hinweis auf das Erscheinen der neuen Ausgabe genügt. *W. O.*

Druckfehlerberichtigung.

Bd. 33: Seite 469, Zeile 13 v. o. ist in der Tabelle unter „Erstarrungspunkt" zu setzen 82.0° statt 92.0°.
Bd. 34: Seite 251, Zeile 9 v. o. ist in $P_mO_{2n}H$ das H zu streichen.

Über die Passivität der Metalle.

Von

W. Hittorf.

(Mit 2 Figuren im Text.)

§ 1. Der Bericht von Beetz im Repertorium der Physik[1]) und die Darstellung von G. Wiedemann in seiner Lehre von der Elektrizität verschafften hauptsächlich der Auffassung, wonach der inaktive (passive) Zustand des Eisens durch eine äusserst dünne, vom Auge nicht wahrnehmbare Oxydhaut entstehe, bei uns fast allgemeine Annahme. Ich habe mich ebenfalls dadurch bei dieser von Faraday zuerst aufgestellten Erklärung beruhigt, ohne selbst genügende Untersuchungen angestellt und die Originallitteratur gründlich durchgesehen zu haben.

Erst die Ähnlichkeit, welche Chrom[2]) mit dem Eisen in dieser Hinsicht vielfach zeigt, und die Unmöglichkeit, beim erstgenannten Metall das so verschiedene elektromotorische Verhalten aus der Ab- und Anwesenheit eines Oxydhäutchens abzuleiten, veranlassten mich in der letzten Zeit, dem passiven Eisen meine Aufmerksamkeit eingehender zuzuwenden.

Berücksichtigt man hier nur die festgestellten Thatsachen, so gewinnt man bald die Überzeugung, dass kein positiver Beweis für die Anwesenheit einer solchen unsichtbaren Oxydhaut auf der Oberfläche des passiven Eisens erbracht worden ist. Vielmehr war der Umstand bestimmend, dass, wenn die Oberfläche des Eisens in beiden Zuständen metallisch ist, alsdann ihre so verschiedenen elektromotorischen Kräfte, sowie die Leichtigkeit, mit welcher der Wechsel derselben erfolgt, ganz rätselhaft gegenüber dem Verhalten der anderen damals genauer untersuchten Metalle erscheinen mussten. Man nahm daher gern die einfache Deutung von Faraday an.

Mit Recht bemerkt aber Ostwald in seiner Geschichte der Elektrochemie[3]), „dass noch keineswegs alle Fragen, die sich hier erheben,

[1]) Rep. der Physik **8**, 256 (1849).

[2]) Über das elektromotorische Verhalten des Chroms: Diese Zeitschrift **25**, 729 (1898); zweite Mitteilung **30**, 481 (1899).

[3]) Seite 696.

bisher befriedigend beantwortet sind, und der kommenden Forschung noch manches zu enthüllen bleibt".

Derjenige Forscher, welcher sich am meisten um die Kenntnis des passiven Eisens verdient gemacht, Schönbein, hat niemals der Erklärung Faradays zugestimmt. Auch äusserte sich gegenüber den schwerwiegenden Gründen, welche Schönbein wider dieselbe vorbrachte, der grosse britische Physiker selbst vorsichtiger über die Ursache der Passivität, als gewöhnlich beachtet wird.

„The iron is in fact, erklärt er in dem Aufsatze, welchen er der Mitteilung seines Basler Freundes folgen lässt [1]), as if it had no attraction for oxygen, and therefore could not act on the electrolyte present, and consequently could produce no current. My strong impression is that the surface of the iron is oxidized or that the superficial particles of the metal are in such relation to the oxygen of the electrolyte, as to be equivalent to an oxidation, and that having thus their affinity for oxygen satisfied and not being dissolved by the acid under the circumstances, there is no renoval of the metallic surface, no reiteration of the attraction of successive particles of the iron on the elements of the successive portions of the electrolyte, and therefore not those successive chemical actions, by which the electric current can be continued."

Wäre das elektromotorische Verhalten des Chroms vor demjenigen des Eisens bekannt gewesen, so hätte die Erklärung der Passivität des letzteren aus der Anwesenheit eines Oxydhäutchens nicht leicht Annahme gefunden.

§ 2. Es wird zweckmässig sein, die Verhältnisse, welche beim Eisen vorkommen, mit denen des Chroms zu vergleichen.

Beide Metalle befinden sich im aktiven Zustande, wenn sie ihre niedrigste basische Verbindungsstufe bilden. Um den jedesmaligen Zustand zu erkennen, kombinieren wir das Metall in der Lösung des gewählten Elektrolyten mit Platin, welches sich in konzentrierter Chromsäurelösung befindet, und bestimmen die E. K. Soll diese möglichst unbeeinflusst durch den elektrischen Strom erhalten werden, so dient zur Messung am besten das Quadrantelektrometer [2]). Seine Angaben lassen sich leicht auf Volt zurückführen, indem wir sie mit denen des Normal-Kadmiumelements vergleichen.

Wenn wir mit diesem Instrumente die E. K. der Kombination feststellen, so erscheint die Grösse derselben, wie beim Chrom, vielfach

[1]) Experimental Researches **2**, 244.
[2]) Siehe zweite Mitteilung S. 491.

wenig von der Natur des Elektrolyten, in dessen Lösung Eisen eintaucht, abhängig. Schliesst man aber bei niederer Temperatur die Kombination durch einen Leiter, so zeigt Eisen sich gegen die verschiedenen Elektrolyte sehr verschieden und verhält sich anders wie Chrom. Während letzteres[1]) seine E. K. in allen Elektrolyten stark erniedrigt, erfolgt dieses beim Eisen, wie schon Schönbein feststellte, nur in Sauerstoffsalzen, nicht in den Salzen der Haloide *Cl*, *Br*, *J*, *F*.

Da die E. K. des Eisens um so stärker und rascher sich vermindert durch den Eigenstrom der Kombination, je grösser seine Dichte, so ist es zweckmässig, den inneren Widerstand klein zu machen. Das Diaphragma in Gestalt eines dünnen Thonplättchens, welches ich früher zur Trennung der beiden Flüssigkeiten benutzte, habe ich, als weniger günstig, später meist vermieden.

Fr. Müller in Bonn lieferte mir beistehendes Glasgefäss, welches zwei Flüssigkeiten mit möglichst geringer Mischung an der Berührungsstelle ohne Diaphragma übereinander zu schichten gestattet. Es besteht aus zwei Spiegelglasplatten, welche sich dicht aufeinander legen. Die untere (*A*), 8 cm lang und 4 cm breit, hat in der Mitte ein etwas konisches Loch von 2 cm Durchmesser; in dieses ist das Gläschen (*a*) eingeschliffen, welches die konzentrierte Lösung der Chromsäure mit noch überschüssiger Masse aufnimmt und einen eingeschmolzenen Platindraht mit runder Platinplatte, als Kathode, enthält. Die obere Glasplatte (*B*) von derselben Breite, aber etwas geringerer Länge ($6^1/_2$ cm) hat ebenfalls in der Mitte eine konische, gleichweite Öffnung, in der die Röhre (*b*) für die Aufnahme der spezifisch leichteren Lösung des zu benutzenden Elektrolyten eingeschliffen ist.

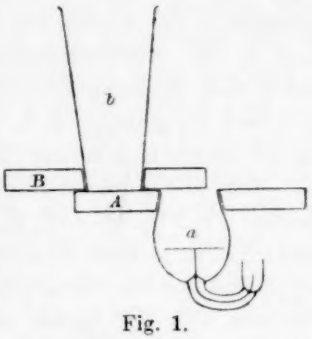


Fig. 1.

Soll das Gefäss gefüllt werden, so befinden sich die Teile desselben in der Lage (Fig. 1). Zuerst bekommt das Glas (*b*) seine Flüssigkeit Dann wird das Gläschen (*a*), das schon den grössten Teil der Chromsäurelösung enthält, ganz mit derselben gefüllt und nun die Platte (*B*) so weit verschoben, dass die beiden Flüssigkeiten übereinander liegen- wie Fig. 2 darstellt. Zwei nicht gezeichnete Schraubenklemmen halten die Platten fest zusammen.

[1]) Siehe zweite Mitteilung § 12.

§ 3. Wir wollen zuerst das Verhalten des Eisens in den Lösungen der salpetersauren Salze bei niederer Temperatur beschreiben. Damit es hier durch den Eigenstrom der Kombination jedesmal seine E. K. vermindert, muss es, wie schon Schönbein angegeben, zuletzt eingetaucht werden, so dass dadurch erst der Strom geschlossen wird. Taucht man es früher ein, und befindet es sich, wenn auch nur kurze Zeit, ohne Bildung eines Stromes in der Lösung, so behält es nicht selten beim späteren Schluss desselben den aktiven Zustand; es erzeugt dann proportional der Stromstärke und ihrer Dauer seine niedrigste Verbindungsstufe $(NO_3)_2Fe$ und giebt der Kombination eine beständige E. K. $> 1{\cdot}8$ Volt. Soll das Eisen jetzt noch passiv werden, so muss man, wie wir sehen werden, eine fremde E. K. zu Hilfe nehmen und einen viel stärkeren Strom durch die Kombination senden.

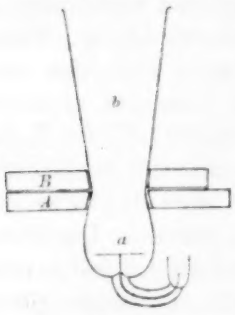


Fig. 2.

Beim Chrom haben wir eine analoge Thatsache gefunden[1]). Ist dasselbe in der Lösung von Salzsäure bereits in der Auflösung zu $CrCl_2$ und in der Wasserstoffentwickelung begriffen, so muss es zur Anode eines weit stärkeren Stromes gemacht werden, um Chromsäure zu bilden und die geringe E. K. anzunehmen, wie wenn es beim Eintauchen in die Säure unmittelbar die Kette schliesst.

Ich will zunächst durch einige Zahlen das Verhalten der Kombination $Fe|NO_3Na, CrO_4H_2|Pt$ veranschaulichen. Enthielt die Strombahn keinen anderen äusseren Widerstand, als den 100 S. E. betragenden des Simensschen Galvanometers, so schlug die Nadel beim Schluss des Stromes über 90° hinaus und stellte sich nach etwa einer Minute auf sin 22° ein. Blieb der Strom geschlossen, so kam die Nadel in weiteren 3 Minuten auf sin 14°, nach ferneren 7 Minuten auf sin 9°, dann nach 6 weiteren Minuten auf sin 7°. Die Kombination blieb über Nacht geschlossen und zeigte am anderen Morgen die Ablenkung sin 1·5°. Die eingetauchte Oberfläche des Eisens war noch ebenso glänzend metallisch, wie anfangs. Die Zeit, welche dasselbe gebraucht, um seine E. K. zu erniedrigen, wächst mit dem Widerstand und ist bei gleichem Widerstand von Zufälligkeiten abhängig. Ich habe schon gefunden, dass die Nadel, wenn nur der Widerstand des Galvanometers vorhanden war, in 10 Minuten von sin 15° auf sin 1·3° zurückging.

Besser noch tritt das Verhalten des Eisens hervor, wenn man seine E. K. mit dem Elektrometer bestimmt. Taucht man das frisch

[1]) Siehe zweite Mitteilung § 10.

abgeriebene Eisenblech in die Kombination, welche im abgebildeten Gefäss enthalten ist, und deren Elektroden mit den Quadranten verbunden sind, so enthält man, wenn kein Stromschluss stattgefunden hat, E. K. = 1·82 — 1·84 Volt.

Um die Schwächung, welche der Eigenstrom der Kombination bei Benutzung des Galvanometers durch den Widerstand der Drahtrolle (100 S. E.) erfährt, zu vermeiden, bringt man die Enden eines kurzen Kupferdrahtes in die beiden Quecksilbernäpfchen. mit denen die Elektroden stets verbunden bleiben. Wird dann der Eigenstrom erst durch Einsenken des Eisenblechs geschlossen, und dauert er nur wenige Minuten, so zeigt sich die E. K., wenn sie sogleich nach Unterbrechung am Elektrometer bestimmt wird, kleiner als 0·1 Volt. Das Eisen ist möglichst passiv geworden; es bleibt metallisch glänzend und wird nicht aufgelösst, wie lange auch der Kurzschluss des Stromes besteht. Die E. K. vermindert sich hier rascher, wie bei Benutzung des Galvanometers.

Dieser passive Zustand, den Eisen, wie Chrom, durch den Eigenstrom annimmt, ist, wie derjenige des letzteren, unbeständig. Lässt man die Kombination geöffnet, und bleiben die Elektroden mit dem Elektrometer verbunden, so sieht man die Ablenkung, besonders anfangs, rasch zunehmen. Nach 5 Minuten betrug E. K. bereits 0·8 Volt, nach 10 Minuten 1·03 Volt, nach 20 Minuten 1·82 Volt. Das Eisen war wieder in den ursprünglichen aktiven Zustand von selbst zurückgekehrt. Diese Zunahme erfolgt auch, wenn man das Metall aus der Lösung von NO_3Na herausnimmt, mit destilliertem Wasser abspült, zwischen Löschpapier trocknet und in der Luft oder in irgend einem anderen Medium liegen lässt. Wird es dann von Zeit zu Zeit in die Kombination zurückgebracht, so erkennt man am Elektrometer die stetig wachsende E. K.

Die Konzentration der Lösung von NO_3Na hat auf dieses Verhalten des Eisens nur geringen Einfluss. Erst wenn durch grosse Verdünnung derselben ihr Widerstand den Eigenstrom sehr schwächt ist die Wirkung beeinträchtigt. Vertauscht man die Lösung gegen destilliertes Wasser, so tritt keine Abnahme ein.

Wenn der Kurzschluss unserer Kombination sehr lange bestanden hat, erfolgt nach Unterbrechung die Rückkehr des Eisens aus dem passiven in den aktiven Zustand langsamer. So war, als der Kurzschluss über Nacht 16 Stunden gedauert hatte, am anderen Morgen nach Unterbrechung E. K. zuerst 0·08 Volt. Sie stieg in 5 Minuten auf 0·22 Volt und war, nachdem das Eisenblech weitere 10 Minuten abgetrocknet in der

Luft gelegen hatte, 0·67 Volt; nach weiteren 80 Minuten 0·86 Volt, dann nach 55 Minuten 1·1 Volt.

Diese stets von selbst eintretende Rückkehr des Eisens aus dem passiven in den aktiven Zustand, in welchem Medium auch das Metall sich befindet, lehrt deutlich, dass seine Inaktivität nicht durch eine Oxydhaut bedingt sein kann. Denn alle Oxyde des Eisens sind hier unlöslich und nicht flüchtig. Wäre eine solche Haut vorhanden, so würde sie bleiben, und der passive Zustand fortdauern.

§ 4. Leichter noch, wie durch den Eigenstrom wird Eisen in der Lösung von NO_3Na passiv, wenn es zur Anode eines stärkeren Stromes gemacht wird.

Vermag die fremde E. K. das Salz zu zerlegen, so entwickelt sich jetzt der Sauerstoff in Blasen an der Oberfläche des Eisens. Es ist, wie Schönbein schon fand, unfähig geworden, sich damit zu verbinden, und verhält sich wie ein edles Metall. Gleichzeitig wird die Flüssigkeit um die Anode sauer, indem das austretende Anion NO_3 das Lösungswasser zerlegt, in $\frac{O}{2}$ und NO_3H übergeht.

In einer solchen sauren Lösung wird Eisen durch den Eigenstrom allein niemals passiv; nur der stärkere, durch eine fremde E. K. veranlasste Strom vermag dies. Bei genügender Dichte kann er auch Eisen, welches schon in der Bildung seiner niedrigsten Oxydationsstufe begriffen ist, noch passiv machen.

Dieses Verhalten des Eisens wirft Licht auf dasjenige, welches Chrom unter denselben Bedingungen zeigt. Ist das letztgenannte Metall Anode, so wird der Sauerstoff des abgeschiedenen Anions nicht frei, sondern bildet Chromsäure, weil die hierzu nötige Energie[1]), wie wir fanden, nicht unbeträchtlich kleiner ist, wie diejenige, welche der Übergang des Anions in den freien Zustand fordert.

Charakteristisch bleibt aber für das passiv gewordene Chrom, dass es die höchste Verbindungsstufe eingeht, während das aktive die niedrigste bildet.

Beim Eisen ist die entsprechende Verbindungsstufe, die Eisensäure, bekanntlich äusserst unbeständig und infolge danach im freien Zustande nicht darstellbar. Selbst wenn die Eisenanode sich in der Lösung von KOH oder $NaOH$ befindet, in welchen Chrom schon als Anode des

[1]) Zweite Mitteilung § 9.

Eigenstroms Chromsäure bildet[1]), entsteht nur eine Spur eisensaures Salz bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur. Der Sauerstoff entwickelt sich so gut wie vollständig in Gasform. In der Lösung von NO_3Na kann daher keine Eisensäure entstehen.

Die Passivität, welche Eisen als Anode stärkerer Ströme annimmt, ist ebenfalls unbeständig und geht nach Unterbrechung stetig in den aktiven Zustand zurück.

Sie tritt noch in Temperaturen nahe der Siedehitze auf. Auch durch den Kurzschluss liess sie sich in Temperaturen, welche 50° etwas überschritten, noch erhalten.

§ 5. Ist das Kation des benutzten salpetersauren Salzes elektronegativer, als Eisen im aktiven Zustand, wie Kupfer und Silber, so erfolgt, wenn die Lösung neutral ist, keine Fällung durch dasselbe. Das Eisen verliert eben beim Eintauchen hier seine Aktivität, wie sich am Elektrometer feststellen lässt. In der Nähe der Siedehitze hört die Passivität auf, und eine langsame, oft krystallinische Ausscheidung tritt ein. Setzt man zur Lösung jener Salze freie Salpetersäure, so fällt Eisen auch in niederer Temperatur das Kupfer und Silber. Die Fällung lässt sich aber verhindern, wenn man das Eisen als Anode einer genügend starken E. K. so eintaucht, dass es den Strom schliesst. Wird letzterer unterbrochen, so verkupfert und versilbert es sich sogleich.

§. 6. Dient passiv gewordenes Eisen nur einen Augenblick als Kathode eines Stromes, so wird es, wie Chrom, möglichst aktiv. Es genügt schon, wie Schönbein und andere zeigten, das passive Eisen mit einem elektropositiveren Metalle, wie Aluminium, Zink, Kadmium oder Eisen, das noch aktiv ist, in der Flüssigkeit zu berühren, um die Umwandlung zu bewirken und das Metall zur Auflösung als $(NO_3)_2Fe$ zu veranlassen. Die Eisenkathode überzieht sich dabei mit Wasserstoff. Aber die blosse Berührung mit diesem Gase veranlasst die Umwandlung nicht. Davon kann man sich am besten beim Chrom, dessen inaktiver Zustand beständiger ist, überzeugen. Schliesst man nämlich die Kombination: passives Cr | ClH, CrO_4H_2 | Pt durch den Draht des Galvanometers und lässt aus einem Entwickelungsapparate Blasen von Wasserstoffgas unterhalb des Chromstückes so aufsteigen, dass sie es dabei umhüllen und berühren, so bleibt es passiv, und die Ablenkung der Nadel unverändert klein. Berührt man es aber hier mit einem Zinkstäbchen, so wird es sogleich aktiv, und ein starker Strom bildet sich.

[1] Zweite Mitteilung § 16.

Eisen zeigt im wesentlichen dasselbe Verhalten gegen die berührenden Wasserstoffblasen. Aber da seine Passivität weniger beständig ist, so gerät die Nadel etwas ins Schwanken innerhalb 10—20°. Die Einwirkung ist aber ganz unbedeutend gegen diejenige, welche die Berührung mit Zink hat. Der schwache Strom, welcher das Siemens-Galvanometer sin 15° ablenkte, verwandelte sich dann, indem das Eisen aktiv wurde, sogleich in einen so starken, dass das Instrument auf $^1/_{1000}$ geschwächt werden musste, und nun die konstant bleibende Ablenkung sin 11° zeigte.

§. 7. Günstiger als die salpetersauren Salze sind die chromsauren, sowohl die neutralen, wie die dichromsauren, um die Passivität des Eisens unter den besprochenen Verhältnissen hervorzurufen. Die Kombination $Fe \mid Cr_2O_7K_2$, $CrO_4H_2 \mid Pt$ zeigte schon am Elektrometer, wenn kein Stromschluss stattgefunden hatte, eine kleinere E. K., wie wenn sie NO_3Na enthält, nämlich 0·95 Volt. Es ist hier nicht nötig, den Kurzschluss erst durch das Eisen zu vollziehen. Auch wenn letzteres schon längere Zeit in der Lösung sich befindet, vermindert der Eigenstrom von selbst seine Stärke, indem es passiv wird. Als der Kurzschluss 7 Minuten gedauert, war die E. K., sogleich nach der Unterbrechung bestimmt, $<$ 0·17 Volt. Als der Kurzschluss über Nacht bestanden hatte, war E. K. unmittelbar nach der Öffnung 0·03 Volt. Dieselbe wächst wieder von selbst, sowohl wenn das Eisen in der Lösung bleibt, wie wenn es ausserhalb sich befindet. Als z. B. im letztgenannten Falle das Eisen in der Lösung blieb, wurde E. K. nach 5 Minuten 0·14 Volt, nach weiteren 10 Minuten, die es getrocknet in der Luft gelegen, 0·51 Volt.

Bewirkt eine fremde E. K. die Zersetzung des Salzes, so tritt Sauerstoffentwickelung und freie Chromsäure an der Eisenanode auf.

§ 8. Neben die chromsauren Salze stellen sich die essigsauren. Die Kombination $Fe \mid C_2H_3O_2Na$, $CrO_4H_2 \mid Pt$ zeigte, bevor Stromschluss stattgefunden hatte, am Elektrometer E. K = 1·49 Volt. Dauerte der Kurzschluss wenige Minuten, und wurde E. K. unmittelbar nach Unterbrechung bestimmt, so war sie $<$ 0·15 Volt. Sie wuchs wieder von selbst, als die Kette offen blieb. Als der Strom von 33 Elementen der Gülcherschen Thermosäule (E. K. etwa 2·05 Volt) so hindurch geleitet wurde, dass Eisen Anode war, erfolgte keine Auflösung, sondern die Oxydationsprodukte des Anions entwickelten sich, wie bei Benutzung eines edlen Metalles, gasförmig. Das Eisen blieb glänzend, und

gab die Kombination unmittelbar nach Unterbrechung des Stromes E. K. = 0·05 Volt.

§ 9. Etwas anders verhalten sich die schwefelsauren Salze gegen Eisen. Die benutzte Kombination $Fe \mid SO_4Na_2, CrO_4H_2 \mid Pt$ zeigte am Elektrometer, als sie noch keinen Strom geliefert hatte, die hohe E. K. = 1·92 Volt. Dauerte der Kurzschluss etwa acht Minuten, so war E. K. unmittelbar nach Unterbrechung noch 1·53 Volt, war also verhältnismässig wenig vermindert und nahm wieder zu. Das Eisen löste sich während des Kurzschlusses als SO_4Fe und lief dunkel an, auch wenn es zuletzt eintauchte.

Als Anode der 33 Thermoelemente wurde es aber noch passiv, vorausgesetzt, dass es beim Eintauchen den Strom schloss. Es löst sich dann nicht auf, sondern lässt den Sauerstoff gasförmig an seiner Oberfläche entweichen. Der passive Zustand verschwindet aber sogleich nach der Unterbrechung, wie rasch auch die Bestimmung gemacht wurde. E. K. fand sich 1·53 Volt und stieg weiter. Wurde der Strom der 33 Thermoelemente erst hindurchgeleitet, nachdem das Eisen schon eingetaucht war, so trat die Passivität nicht ein, sondern es setzte die Auflösung fort. Dasselbe war auch der Fall bei Benutzung von 66 Thermoelementen.

Hiermit steht in Einklang das Verhalten des Eisens gegen schwefelsaure Salze, deren Metalle elektronegativer sind. Eisen verkupfert sich bekanntlich sogleich beim Eintauchen in die Lösung von SO_4Cu und fährt fort, wenn es jetzt zur Anode einer fremden E. K. gemacht wird. Wenn es aber als solche so eintaucht, dass es den Strom schliesst, so tritt die Verkupferung nicht ein, sondern Sauerstoffblasen entwickeln sich an seiner Oberfläche. Sowie der Strom unterbrochen wird, belegt es sich mit Cu.

Wie die schwefelsauren Salze verhalten sich im wesentlichen die chlorsauren.

§ 10. Von den Salzen wollen wir zu den freien Sauerstoffsäuren übergehen. Die Salpetersäure zeigt die auffallendsten Verhältnisse, welche zuerst und am meisten die Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben. Ist diese Säure konzentriert, so ist sie indifferent gegen unser Metall in niederer Temperatur. Auch als Eisenblech zur Kathode eines starken Stromes der 66 Thermoelementen gemacht wurde, blieb es blank und erlitt keine Gewichtsänderung. Erst in der Nähe der Siedehitze tritt Oxydation ein. Das eingetauchte Eisen giebt in gewöhnlicher Temperatur immerhin noch einen schwachen Strom, dessen Anode es bildet.

Am Elektrometer zeigt die Kombination $Fe \mid NO_3H \mid Pt$: E. K. = 0·28 Volt und nachdem Kurzschluss stattgefunden, die etwas kleinere 0·16 Volt.

Wie lange auch das Eisen in der konzentrierten Salpetersäure geblieben ist, bringt man es aus derselben in die Kombination $Fe \mid NO_3Na, CrO_4H_2 \mid Pt$ und bestimmt sogleich die E. K., so findet man sie kaum verschieden von derjenigen, welche frisch abgeriebenes Eisen derselben giebt. Ich erhielt bei 15° 1·81 Volt. Passivität scheint daher nur während der Berührung mit der starken Säure zu bestehen. Chrom behält die in dieser Säure angenommene kleine E. K. viel länger[1]).

Verdünnt man die konzentrierte Säure mit Wasser, so gelangt man, wenn die Dichte etwa 1·38 geworden, zu einer Flüssigkeit, welche in niederer Temperatur das Eisen lebhaft angreift. Die Säuren, deren Dichte in der Nähe von 1·35 liegt, sind aber noch indifferent, wenn Eisen in Berührung mit einem elektronegativen Leiter, welcher nicht angegriffen wird, wie Platin, Gold, Kohle, oder mit einem Superoxyd sich befindet und zuletzt eintaucht. Kommt es zuerst in die Säure und wird gelöst, so kann die spätere Berührung die Indifferenz nicht mehr hervorbringen. Der durch Berührung entstandene passive Zustand bleibt bestehen, wenn sie unterbrochen wird. Es zeigte die Kombination $Fe \mid NO_3H \mid Pt$ alsdann am Elektrometer E. K. = 0·18 Volt.

Gerade dieser Vorgang wurde, da er so auffallend ist, am meisten studiert und variiert. Er liefert aber den passiven Zustand weder so stark, noch so dauernd, wie die obigen Methoden. In der noch mehr verdünnten Salpetersäure kann man die Auflösung des Eisens nur verhindern, indem man es zur Anode eines stärkeren Stromes macht. In einer Salpetersäure von der Dichte 1·2 vermochte dies schon der Strom von 33 Thermoelementen. Der Sauerstoff entwickelt sich gasförmig an der Oberfläche, welche ihren Glanz behält. Sowie der Strom unterbrochen wird, ist das Eisen aktiv und löst sich auf.

Die Lösung der freien Chromsäure greift Eisen stark an. Als Anode eines stärkeren Stromes ist es aber indifferent und lässt den Sauerstoff frei werden.

Verdünnte Schwefelsäure löst bekanntlich Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf. Um diese Auflösung zu verhindern und die Entwickelung von freiem Sauerstoff an der Oberfläche zu bewirken, muss es, als Anode einer fremden E. K., den Strom durch sein Eintauchen unmittelbar schliessen. War es bereits in Auflösung begriffen, so vermochten 66 Thermoelemente nicht mehr, dieselbe zu unterbrechen.

Die Lösung von freier Phosphorsäure verhielt sich ebenso.

[1]) Siehe zweite Mitteilung § 13.

§ 11. Die stark basischen Hydroxyde *KOH NaOH* machen Eisen unter denselben Verhältnissen wie die Sauerstoffsalze, passiv. Die Kombination *Fe* | *NaOH*, CrO_4H_2 | *Pt* besass, bevor ein Strom hindurchgegangen war, E. K. = 1·59 Volt. Bestand der Kurzschluss wenige Minuten, so zeigte sich sogleich nach der Unterbrechung desselben E. K. < 0·16 Volt und nahm rasch zu. Der Strom von 33 Thermoelementen bedeckte die anodische Oberfläche des Eisens mit Sauerstoffblasen und liess sie glänzend metallisch.

§ 12. Die löslichen Salze des Cyans verhalten sich gegen Eisen anders, als die der übrigen Haloide. Schon früh wurde bemerkt, dass unser Metall in der Spannungsreihe, welche für die Lösung von *CyK* gilt, an das negative Ende rückt. Die Kombination *Fe* | *CyK*, CrO_4H_2 | *Pt* zeigte, ehe Stromschluss gewesen, am Elektrometer elektr. Kraft = 1·62 Volt. Sogleich nach dem Kurzschluss, welcher keine Auflösung des Eisens veranlasst, war E. K. < 0·28 Volt und wuchs wieder rasch. Als der Strom der 66 Thermoelemente hindurchgeleitet wurde, blieb die Eisenanode ebenfalls ungelöst, und das Cyan wurde frei abgeschieden. Die E. K. wurde durch den Strom stark erniedrigt und stieg nach dem Aufhören desselben rasch wieder.

Ich gedenke hierauf im Zusammenhange mit dem Verhalten der übrigen Metalle gegen Cyan in einem besonderen Aufsatze näher einzugehen.

§ 13. Die Annahme, dass der passive Zustand des Eisens durch eine dünne Oxydhaut entstehe, stützt sich in erster Linie auf das Verhalten, welches Schönbein für in der Hitze angelaufenes Eisen nachwies. In Salpetersäure von der Dichte 1·35 bleibt diese Oxydschicht ungelöst bestehen und wirkt nun wie die Superoxyde. Wird die metallische Oberfläche, welche in gutleitender Verbindung damit steht, zuletzt in die Säure getaucht, so wird sie nicht angegriffen, sondern passiv. Das angelaufene Eisen ist aber nicht, wie man gewöhnlich stillschweigend annimmt, passiv. Die Kombination: angelaufenes *Fe* | NO_3Na, CrO_4H_2 | *Pt*, zeigt am Elektrometer, wenn noch kein Stromschluss stattgefunden hat, eine E. K., die nur wenig unter derjenigen liegt, welche ihr frisch abgeriebenes Eisen giebt. Ich fand im letzten Falle E. K. = 1·81 Volt, und nachdem dieses Blech in der Bunsen-Flamme blau anlaufen war, E. K. = 1·764 Volt. Bei dünnerem Anlauf war E. K. noch etwas höher. Auch lässt sich dem angelaufenen Eisen durch Kurzschluss der Kombination, sowie durch Einleiten eines Stromes die kleine E. K. erteilen, welche der wirklichen Passivität entspricht.

Das angelaufene Eisen stimmt daher in seinem elektromotorischen Verhalten ganz mit dem angelaufenen Chrom[1] überein und lehrt ebenfalls, dass der passive Zustand mit der kleinen E. K. nicht von einer Oxydschicht bedingt sein kann.

Das von Schönbein gefundene Verhalten des angelaufenen Eisens gilt nur für eine Salpetersäure, deren Dichte in der Höhe von 1·35 bleibt. War letztere kleiner, z. B. 1·22, so blieb die dünne Oxydschicht nicht bestehen; sie wurde aufgelöst und Eisen lebhaft angegriffen.

§ 14. Nach Eisen, welches gemäss den beschriebenen Versuchen den inaktiven Zustand bereits weniger fest, als Chrom hält, und fast nur in Sauerstoffsalzen annimmt, folgt Nickel, welches ihn noch schlechter und zwar ebenfalls nur in diesen Salzen zeigt.

In den Lösungen der salpetersauren Salze erniedrigt der Eigenstrom nur wenig die E. K. Die Kombination $Ni \mid NO_3Na, CrO_4H_2 \mid Pt$ gab am Elektrometer, wenn noch keine Strombildung stattgefunden hatte, E. K. = 1·48 Volt und unmittelbar nach dem Kurzschluss: E. K. = 1·16 Volt. Kleiner wurde E. K. nicht, wie lange auch letzterer gedauert. Blieb die Kombination offen, so stieg E. K. rasch auf den Wert 1·48 Volt. Nur durch stärkere Ströme unter Benutzung fremder Energie liess sich E. K. mehr erniedrigen. 33 Thermoelemente (E. K. etwa 2·05 V.) bewirkten, dass Nickel als Anode sich nicht mehr auflöste, sondern dass Sauerstoff und Salpetersäure frei ausgeschieden wurden. Unmittelbar nach der Unterbrechung des Stromes zeigte die Kombination eine kleine E. K., die sich aber am Elektrometer nicht messen liess, da die Ablenkung zu rasch auf den oben angegebenen Wert wuchs.

Die Kombination $Ni \mid Cr_2O_7K_2, CrO_4H_2 \mid Pt$ zeigt, wenn noch kein Strom hindurchgegangen war, bereits die niedrigere E. K. = 0·85 Volt. Der Kurzschluss vermindert dieselbe in zehn Minuten auf 0·27 Volt, welche von selbst nach der Unterbrechung wieder in die Höhe ging. War Nickel hier Anode von 33 Thermoelementen (2·05 Volt), so wurden Sauerstoff und Chromsäure in freiem Zustande an seiner Oberfläche abgeschieden. Die E. K. betrug, nach Unterbrechung des Stromes, so rasch als möglich, am Elektrometer bestimmt, 0·18 Volt und wuchs wieder sehr schnell.

Die Kombination $Ni \mid C_2H_3O_2Na, CrO_4H_2 \mid Pt$ besass vor Stromschluss E. K. = 1·44 Volt. Der Kurzschluss von fünf Minuten Dauer macht sie $< 0·27$ Volt. Als Anode von 33 Thermoelementen verband sich Nickel nicht mit dem Anion, sondern bedeckte sich mit den Oxy-

[1] Siehe zweite Mitteilung § 19.

dationsprodukten desselben, wie ein edles Metall. Nach Unterbrechung des Stromes zeigte sich E. K. kleiner, wie die vorher genannte; durch die rasche Zunahme wurde aber eine genauere Bestimmung unmöglich.

Ähnlich verhielt sich die Kombination $Ni \mid SO_4Na_2, CrO_4H_2 \mid Pt$. Vor dem Stromschluss war ihre E. K. etwas grösser, nämlich 1·54 Volt. Nachdem der Kurzschluss etwa sechs Minuten gewährt, war sie sogleich nach der Unterbrechung $< 0{\cdot}4$ Volt. Als Anode des Stromes der 33 Thermoelemente verband Nickel sich nicht mit SO_4, sondern liess das Anion als Sauerstoff und Schwefelsäure an seiner Oberfläche frei werden. Die E. K. zeigte sich sogleich nach der Unterbrechung $< 0{\cdot}2$ Volt, liess aber keine genaue Messung infolge der raschen Zunahme zu.

§ 15. Das vierte, der Passivität fähige Metall ist Kobalt; es nimmt dieselbe aber noch schlechter wie Nickel an.

In den salpetersauren Salzen liess sie sich weder durch Kurzschluss, noch durch den Strom der 33 Thermoelemente hervorrufen. Kobalt löst sich als Anode hier auf und lässt das rote Salz $(NO_3)_2Co$ in Schlieren herabfallen. Vor dem Stromschluss zeigte die Kombination $Co \mid NO_3Na, CrO_4H_2 \mid Pt$ E. K. $= 1{\cdot}45$ Volt, welche durch den Strom in beiden Fällen nur auf 1·16 vermindert wurde und in wenigen Minuten nach der Unterbrechung auf den vorher genannten Wert zurückstieg.

Ebenso verhielt sich die Kombination $Co \mid SO_4Na_2, CrO_4H_2 \mid Pt$. Sie zeigte vor dem Stromschluss E. K. $= 1{\cdot}52$ Volt. Der Kurzschluss brachte sie auf 1·33 Volt. Kobalt löste sich hier, sowie als Anode der 33 Thermoelemente, als SO_4Co auf. Auch im letzten Falle blieb E. K. gross.

In der Lösung der chromsauren Salze wurde Kobalt aber noch passiv.

Die Kombination $Co \mid Cr_2O_7K_2, CrO_4H_2 \mid Pt$ zeigte, ehe ein Strom hindurchgegangen, E. K. $= 0{\cdot}95$ Volt. Durch den Kurzschluss wurde sie $< 0{\cdot}19$ Volt. Wurde Kobalt Anode der 33 Thermoelemente, so trat keine Auflösung, sondern Sauerstoffentwickelung an seiner Oberfläche ein. Der kleine Wert, den E. K. angenommen, liess sich wegen zu rascher Zunahme nicht messen.

Ähnlich verhielt sich die Kombination $Co \mid C_2H_3O_2Na, CrO_4H_2 \mid Pt$. Sie besass vor dem Kurzschluss E. K. $= 1{\cdot}52$ Volt. Derselbe machte in fünf Minuten E. K. kleiner wie 0·4 Volt. Als Anode von 33 Thermoelementen blieb die Oberfläche glänzend, indem die Zersetzungsprodukte des Anions gasförmig, wie an einem edlen Metall, sich entwickelten. Die geringe E. K. war aber nach Unterbrechung wegen zu rascher Zunahme nicht bestimmbar.

§ 16. Die beiden Metalle *Ni* und *Co* werden durch Salpetersäure von grosser Dichte heftig angegriffen. Von der Dichte 1·2 an abwärts wird die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur schwächer, so dass sich Versuche anstellen liessen. Sie entsprachen in ihrem Ergebnis dem Verhalten in den salpetersauren Salzen. Kobalt wird sowohl beim Kurzschluss, wie als Anode von 33 und 66 Thermoelementen aufgelöst und bildet Schlieren von $(NO_3)_2Co$. Als Säure wurden eine von der Dichte 1·18 und eine solche, welche durch Verdünnen auf das sechsfache Volumen erhalten war, benutzt. Nickel erniedrigt durch Kurzschluss in diesen Säuren nur unbedeutend seine E. K., da es sich dabei als $(NO_3)_2Ni$ auflöst. Wurde es Anode von 33 Thermoelementen, so trat neben der Auflösung auch Entwickelung von Sauerstoff ein. Bei Benutzung von 66 Thermoelementen fiel erstere weg, und das Nickel liess, wie ein edles Metall, den Sauerstoff als Gas entweichen.

Gegen verdünnte Schwefelsäure verhalten sich ebenfalls die beiden Metalle wie gegen die schwefelsauren Salze. Kobalt löst sich sowohl beim Kurzschluss, wie als Anode von 66 Thermoelementen auf und giebt die roten Schlieren von SO_4Co. Nickel bleibt ebenfalls während des Kurzschlusses aktiv und löst sich als SO_4Ni. Als Anode von 33 Thermoelementen giebt es noch keine Sauerstoffblasen. Bei Benutzung von 50 und 66 Elementen stellte sich aber lebhafte Gasentwickelung ein. Daneben fand jedoch auch noch eine schwache Auflösung statt. Es wurde ein Silbervoltameter in den Strom aufgenommen, welchen 66 Thermoelemente durch die Kombination $Ni \mid$ verd. $\overrightarrow{SO_4H_2} \mid Pt$ sandten, und der etwa $^1/_2$ Ampère stark war. Er reduzierte in 18 Minuten 0·6223 g *Ag* und löste von der Nickelplatte 0·0178 g. Da dem ausgeschiedenen Silber 0·1686 g *Ni* äquivalent sind, so löste sich also etwas mehr wie $^1/_{10}$ davon.

Bei einer zweiten Bestimmung mit 50 Thermoelementen wurden in 25 Minuten 0·3263 g *Ag* reduziert, während die Nickelanode nur 0·0067 g verlor. Dem Silbergewicht sind 0·0884 g *Ni* äquivalent; demnach beträgt hier die gelöste Menge weniger wie $^1/_{10}$.

In der Lösung von *CyK* geben beide Metalle als Anoden die bekannten komplexen Salze, welche in Schlieren herabfallen. Die E. K. der Kombinationen erleidet durch den Strom keine wesentliche Änderung. In der Lösung endlich von *NaOH* vermindern beide Metalle durch den Kurzschluss ihre E. K. beträchtlich und werden als Anoden von 33 Thermoelementen passiv, indem sie den Sauerstoff als Gas sich entwickeln lassen.

§ 17. Überblicken wir die Thatsachen und suchen unter Hinzunahme der Verhältnisse des Chroms den Zusammenhang, der zwischen ihnen besteht.

In der Passivität oder Inaktivität, welche die vier Metalle Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt annehmen können, liegt offenbar ein Zwangszustand in ihren Molekeln vor, der unter bestimmten Bedingungen entsteht und mit dem Aufhören derselben schneller oder langsamer, aber stetig sich verliert. Die Teilchen kehren von selbst in den normalen aktiven Zustand zurück, bei welchem sie ihre niedrigste Verbindungsstufe bilden [1]).

In der grossen Verminderung, welche die dem letzteren zukommende E. K. erfährt, äussert sich die Passivität. Die E. K. können wir nur bestimmen, indem wir das Metall in der Lösung des gewählten Elektrolyten mit einem zweiten kombinieren. Wir wählten Platin in einer Flüssigkeit, welche seine Polarisation durch den Wasserstoff verhindert, nämlich eine konzentrierte Lösung von Chromsäure.

Das gemeinsame Verfahren, wodurch die Passivität bei allen genannten Metallen hervorgerufen wird, besteht in ihrer Verwendung als Anoden eines elektrischen Stromes von geeigneter Stärke oder Dichte, welcher durch die wässerige Lösung eines passenden Elektrolyten bei nicht zu hoher Temperatur geleitet wird. Den Elektrolyten, welcher zu benutzen ist, bestimmt die Natur seines Anions; die Beschaffenheit seines Kations kommt nicht in Betracht. Chrom erniedrigt als Anode in allen Elektrolyten seine E. K., die Grösse der Erniedrigung ist aber verschieden. In den Chlor-, Brom- und Sauerstoffsalzen beträgt sie viel mehr wie in den Salzen des Jods, Schwefelcyans, Stickstoffs. Die drei anderen Metalle werden nur passiv in Sauerstoffsalzen, nicht in denen der Haloide mit Ausnahme des Cyans für Eisen.

Die Zeit, welche die Teilchen gebrauchen, den Zwangszustand der Passivität aufzugeben, ist etwas abhängig von der Dauer, während welcher er bestanden hat. Mit der Zunahme dieser Dauer wird die Rückkehr verlangsamt. Chrom hält den Zustand am festesten, Kobalt am schlechtesten.

Über das Wesen des Vorganges befinden wir uns zunächst in voll-

[1]) Das Chrom entspricht in seinem Verhalten nicht ganz dieser Darstellung. Es ändert nämlich nicht nur, wenn es passiv, sondern auch wenn es möglichst aktiv gemacht worden ist, seine E. K. von selbst und nimmt eine mittlere an. Aber da letztere der des aktiven Zustandes nahe bleibt und für Stücke aus verschiedenen Schmelzen und bei verschiedener Frische der Bruchflächen etwas variiert, so dürfte die Abweichung von sekundären, noch unbekannten Ursachen herrühren.

ständiger Unwissenheit. Jedenfalls ist die Berührung des Metalls mit dem austretenden Anion nötig. Denn solange ein Strom nicht zustandekommt, behält das mit dem positiven Pole verbundene Metall, die E. K., welche seinem normalen Zustande entspricht. Auch hat die Stärke des Stromes, mit welcher die in der Zeiteinheit austretende Menge des Anions proportional geht, grossen Einfluss.

Bei Chrom, dessen Inaktivität am beständigsten ist, finden wir, dass viele Anionen im freien Zustande und in Wasser gelöst, bereits, ohne dass ein Strom besteht, durch blosse Berührung die E. K. desselben beträchtlich erniedrigen. Am stärksten wirken so die Lösungen von Chlor und Brom, schwächer Salpetersäure, Chromsäure, Jod.

Auf Eisen äussert einen solchen Einfluss nur starke Salpetersäure. Eine Nachdauer des passiven Zustandes ist aber, wenn die Berührung mit der Säure aufgehoben ist, hier nicht erkennbar. Die Berührung mit Anionen, welche im freien Zustande gasförmig sind, scheint ungünstig zu sein. Sonst müsste der Sauerstoff der Luft grösseren Einfluss haben. Ob verdichteter flüssiger Sauerstoff einen solchen besitzt, habe ich nicht untersuchen können, da die Vorrichtung, ihn darzustellen, mir fehlte.

Der hindurchgeleitete Strom, von fremder E. K. erzeugt, bringt die Oberflächenteilchen der Anode in innigste Berührung mit den Anionen und stattet letztere mit der zur Annahme des freien Zustandes nötigen Energie aus. Dass er zur Erzeugung der Passivität günstig ist, begreift sich daher leicht.

Aber der Eigenstrom der Kombination vermag ebenfalls in vielen Fällen die Inaktivität voll hervorzurufen. Hier ist anfangs das Metall im aktiven Zustande, geht mit dem Anion des Elektrolyten die niedrigste Verbindungsstufe ein, erzeugt und unterhält daher zuerst auf Kosten seiner freien Energie wesentlich den elektrischen Strom. Da die Stärke eines Stromes proportional dem Produkte aus der Zahl der Kationen der Anode, welche in der Zeiteinheit in Verbindung treten, und der Grösse der freien Energie, welche das einzelne Kation zur Verfügung stellt, sich verhält, und da letztere unveränderlich ist, so kann die Stromstärke sowie die hier damit proportionale E. K. nur abnehmen, wenn die Zahl der in der Zeiteinheit sich verbindenden Anionen abnimmt. Dies erfolgt hier, indem der Verbindungsprozess jedes einzelnen Teilchens sich verlangsamt. Die Geschwindigkeit wird zuletzt Null, das Metall inaktiv und unfähig.

Wenn jetzt, durch Benutzung fremder Energie gezwungen, die Anionen des Elektrolyten austreten, nehmen sie den freien Zustand an,

wie an der Oberfläche eines edlen Metalles. So verläuft der Vorgang bei den drei Metallen Eisen, Nickel und Kobalt.

Chrom geht jedoch noch in der Lösung der meisten Elektrolyte eine Verbindung ein, aber nicht diejenige, welche es im aktiven Zustand bildet, sondern eine andere. Es entsteht, und zwar oft unter Mitwirkung des Lösungswassers, seine höchste Oxydationsstufe, die Chromsäure. Ihre Erzeugung erfordert nämlich weniger Energie, als der Übergang des Anions in den freien Zustand in Anspruch nimmt. Vermag das austretende Anion das Wasser unter Mitwirkung des Chroms nicht zu zersetzen, wie Jod, Schwefelcyan, Ferro- und Ferricyan, so wird Chrom nicht angegriffen und verhält sich wie die drei anderen Metalle.

Zwei Metalle, Silber und Blei, von welchen ein passiver Zustand nicht bekannt ist, zeigen in der Lösung einiger Sauerstoffsalze eine Thatsache, welche der besprochenen analog ist.

Die Kombination $Ag \mid SO_4Na_2 . CrO_4H_2 \mid Pt$ besitzt, ehe ein Strom hindurchgegangen, eine E. K. = 0·78 Volt. Findet Kurzschluss statt, so entsteht anfangs eine weisse Wolke des schwerlöslichen SO_4Ag_2. Die Bildung lässt bald nach und hört nach einigen Minuten auf. Jetzt zeigt die Kombination unmittelbar nach der Unterbrechung des Stromes E. K. $>$ 0·19 Volt, welche rasch, wenn die Kette offen bleibt, auf den oben angegebenen Wert zurückwächst. Wird aber der Strom von 33 oder 66 Thermoelementen mit Silber als Anode hindurch geleitet, so bedeckt sich seine Oberfläche mit schwarzem Superoxyd, und nachdem dadurch das Metall ausser Berührung mit der Lösung gekommen, treten Sauerstoffblasen auf. Dieses Verhalten zeigt Silber in allen schwefelsauren Salzen, auch in verdünnter Schwefelsäure.

Beim Blei finden wir es ebenfalls. Die Kombination $Pb \mid SO_4Na_2 . CrO_4H_2 \mid Pt$ besitzt vor Stromschluss E. K. = 1·78 Volt. Sogleich nach dem Kurzschluss lässt sich E. K. $<$ 1 Volt erkennen. Beim Strom von 33 und 66 Thermoelementen bedeckt sich die Bleianode mit einer Schicht Bleisuperoxyd, und wenn diese genügend dick und zusammenhängend geworden, mit Sauerstoffblasen. Dieses Verhalten des Bleies spielt offenbar, wenn der Elektrolyt verdünnte Schwefelsäure ist, bei der Ladung der Akkumulatoren eine wichtige Rolle.

Sind Silber und Blei Anoden in der Lösung von salpetersauren Salzen, so entsteht kein Superoxyd; sie verbinden sich mit dem Anion zu salpetersauren Salzen.

Die von selbst erfolgende Rückkehr der passiv gewordenen Teilchen in den normalen aktiven Zustand wird sehr beschleunigt und zu einem fast momentanen Vorgang, wenn die Metalle zu Kathoden

eines elektrischen Stromes von genügender Dichte gemacht werden. Meistens ist das Kation des benutzten Elektrolyten Wasserstoff, der dann die Oberfläche als Gas überzieht. Da die Berührung mit diesem Gase, wie früher nachgewiesen ist, so gut wie unfähig ist, die Passivität aufzuheben, so muss der Wasserstoff in statu nascendi sich günstiger verhalten. Ob er verdichtet und flüssig eine bessere Wirkung äussert als gasförmig, konnte ich aus dem schon angegebenen Grunde nicht untersuchen.

Münster i./W., den 9. Juni 1900.

Über den Betrag, um welchen die Wechselwirkungen der Ionenladungen den osmotischen Druck vermindern.

Von

Vl. v. Türin.

(Mit einer Figur im Text.)

Obzwar die atomistische Hypothese eine reine Hypothese ist, scheint es dennoch vollkommen zweckmässig und angemessen, dieselbe so vollständig wie nur möglich auszunützen, ja „auszusaugen", wenn ich mir diesen Ausdruck erlauben darf. Erstens, um alles zu erhalten, was diese Hypothese zu liefern vermag, und zweitens, um schneller an die Grenze der Leistungsfähigkeit zu geraten, an die Grenze, wo sie endlich versagen wird, uns zwingend, eine bessere Hypothese zu ersinnen, oder, was wenn thunlich immer vorzuziehen, eine hypothesenfreie Anschauung zu bilden.

Von diesem Gedanken geleitet, habe ich die vorliegende Arbeit ausgeführt und den folgenden Fall zu behandeln versucht.

Wir haben eine sehr verdünnte wässerige Lösung eines binären Elektrolyten, z. B. *KCl*, die als vollständig dissociiert gelten darf. Diese Lösung füllt einen kugelförmigen Raum aus, der von einer halbdurchlässigen (sphärischen) Membran umschlossen ist, welche von reinem Wasser umgeben ist.

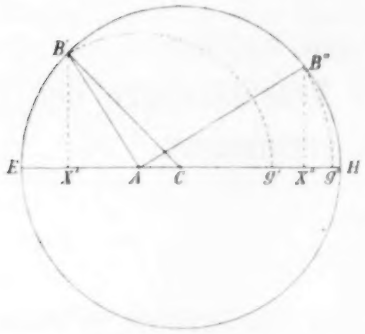
Die Zahl der Kationen sei in unserer Kugel $= N$, die Zahl der Anionen ebenfalls $= N$.

Die Zahl der Kationen braucht freilich nicht genau gleich der Zahl der Anionen zu sein.

Die Ionen einer Gattung dürfen im Überschuss vorhanden sein, aber jedenfalls, wenn wir diesen Überschuss mit n bezeichnen, muss n gegen N verschwindend klein sein, sonst wären im Inneren der Flüssigkeit ungeheuere freie Ladungen vorhanden, was bekanntlich unmöglich ist.

Ich will zuerst den in Rede stehenden Überschuss ganz ausser Acht lassen und später zeigen, dass diese Vernachlässigung vollkommen belanglos ist.

In der beiliegenden Zeichnung stellt C das Zentrum unserer Kugel dar, A einen (beliebigen) Punkt, in welchem sich (augenblicklich) ein $+$ Ion befindet.



Eine (beliebige) durch A und C gehende Ebene schneidet die Oberfläche der Kugel in einem (grossen) Kreis, und ein solcher Kreis ist eben in unserer Zeichnung dargestellt.

Der Halbdurchmesser der Kugel und des Kreises wird im folgenden durch a bezeichnet, die Länge $\overline{AC}$ durch b.

Wir wollen untersuchen, wieviel $+$ Ionen und wieviel $-$ Ionen sich in einer ganz dünnen Schicht befinden, deren Dicke $= dc$ ist, und deren sämtliche Punkte von A um die Länge c abstehen (d. h., um sich ganz genau auszudrücken, um eine Länge, die $> c$ und $< c + dc$ ist).

Wenn die Fläche dieser Schicht $= S$ ist, so ist der Rauminhalt derselben $S.dc$. Die ganze Kugel, deren Rauminhalt $^4/_3 \pi a^3$ ist, enthält N negative Ionen; die in Rede stehende Schicht muss also $N.Sdc/^4/_3 \pi a^3$ negative Ionen enthalten.

Ein $+$ Ion befindet sich unserer Voraussetzung gemäss in A; die Zahl der übrig bleibende $+$ Ionen ist also $N - 1$, und die Zahl derselben in der in Rede stehenden Schicht muss also:

$$(N-1).Sdc/^4/_3 \pi a^3 \text{ sein.}$$

Wenn die Ladung eines Ions $\pm q$ ist, so ist der Betrag der elektrostatischer Energie dw', welcher durch das gleichzeitige Vorhandensein des sich in A befindenden $+$ Ion und der sich in der erwähnten Schicht befindenden $-$ Ionen bedingt wird:

$$dw' = q\,N \frac{Sdc}{^4/_3 \pi a^3} \cdot q \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{D} = \frac{q^2}{D} \cdot N \cdot \frac{Sdc}{^4/_3 \pi a^3} \cdot \frac{1}{c}, \qquad (1)$$

wo D die Dielektrizitätskonstante der Lösung oder in erster Annäherung des Wassers bezeichnet.

Durch die $N-1$-Ionen derselben Schicht wird der Betrag der elektrostatischen Energie:

$$dw'' = \frac{-q^2}{D}(N-1) \frac{Sdc}{^4/_3 \pi a^3} \cdot \frac{1}{c} \qquad (2)$$

bedingt.

Die Summe:

$$dw' + dw'' = dw = \frac{q^2}{D} \cdot \frac{S dc}{{}^4/_3 \pi a^3} \cdot \frac{1}{c}, \tag{3}$$

und den ganzen Betrag dW_1 an elektrostatischer Energie, der durch das gleichzeitige Vorhandensein des $+$ Ions in A und aller übrigen Ionen unserer Kugel bedingt wird, erhalten wir, wenn wir dw von $c = o$ bis $c =$ maximum, d. h. bis $c = \overline{AH} = b + a$ integrieren. Dieser Energiebetrag dW_1 ist also:

$$dW_1 = \frac{q^2}{D} \cdot \frac{1}{{}^4/_3 \pi a^3} \int_0^{a+b} \frac{S dc}{c}. \tag{4}$$

Die Zahl der $+$ Ionen, welche von C um eine Länge abstehen, die $> b$ und $< b + db$ ist, beträgt: $N \frac{4\pi b^2 db}{{}^4/_3 \pi a^3}$. Der Betrag dW der elektrostatischen Energie von diesen sämtlichen Ionen stammend ist also:

$$dW = dW_1 . N \frac{4\pi b^2 db}{{}^4/_3 \pi a^3}, \tag{5}$$

und der Gesamtbetrag W der elektrostatischen Energie in der Kugel, indem wir für dW_1 seinen Wert aus Gleichung (4) setzen, wird:

$$W = \int_{b=a}^{b=a} dW = \int_0^a N \cdot \frac{4\pi b^2 db}{{}^4/_3 \pi a^3} \cdot \frac{q^2}{D} \cdot \frac{1}{{}^4/_3 \pi a^3} \int_0^{a+b} \frac{S dc}{c} =$$

$$= \frac{N q^2}{D ({}^4/_3 \pi a^3)^2} \cdot 4\pi \cdot \int_0^a b^2 db \int_0^{a+b} \frac{S dc}{c}. \tag{6}$$

Wie bekannt, ist:

$$\int_0^{a+b} \frac{S dc}{c} = \int_0^{a-b} \frac{S dc}{c} + \int_{a-b}^{a+b} \frac{S dc}{c}. \tag{7}$$

Solange nun $c \leqq AE$, d. h. $\leqq a - b$, ist die schon mehrfach erwähnte Schicht eine sphärische, und $S = 4\pi c^2$.

Das erste Integral der rechten Seite der Gleichung (7) wird also:

$$\int_0^{a-b} \frac{S dc}{c} = 2\pi (a-b)^2 = 2\pi a^2 + 2\pi b^2 - 4\pi ab. \tag{8}$$

Wollen wir jetzt den Wert des zweiten Integrals $\int_{a-b}^{a+b} \frac{S dc}{c}$ finden.

Wenn $c > a - b$ und z. B. $= \overline{AB'}$ oder $\overline{AB''}$ ist, dann wird S die Fläche, welche der Bogen $B'G'$, bez. $B''G''$ während der Umdrehung der ganzen Zeichnung um die Axe EH beschreibt:

$$S = 2\pi c \overline{X'G'}, \text{ bez. } S = 2\pi c . \overline{X''G''},$$

wo $\overline{X'G'}$ bez. $\overline{X''G''}$ die orthogonale Projektion des Bogens $B'G'$, bez. $B''G''$ ist). Oder:

$$S = 2\pi c(\overline{X'A} + \overline{AG'}), \text{ bez. } S = 2\pi c(\overline{X''A} + \overline{AG''})^1). \quad (9)$$

Für beide Fälle erhalten wir also, wenn wir anstatt X' oder X'' X, anstatt B' oder B'' B u. s. w. schreiben:

$$S = 2\pi c(\overline{XA} + c); \text{ und } \frac{S}{c} = 2\pi(\overline{XA} + c). \quad (10)$$

Da nun $\overline{XA} = c \cdot \cos BAX = -c\cos BAC = c\frac{a^2-b^2-c^2}{2bc} = \frac{a^2-b^2-c^2}{2b}$ ist, $\overline{XA} + c$ also $= \frac{a^2-b^2-c^2+2bc}{2b}$ und folglich aus Gleichung (10) $\frac{S}{c} = \frac{\pi}{b}(a^2-c^2-b^2+2bc)$ ist, so wird also:

$$\int_{a-b}^{a+b}\frac{Sdc}{c} = \frac{\pi}{b}\int_{a-b}^{a+b}(a^2-b^2-c^2+2bc)\,dc, \quad (11)$$

oder:

$$\int_{a-b}^{a+b}\frac{Sdc}{c} = \frac{\pi}{b}(a^2-b^2)[(a+b)-(a-b)] - \frac{\pi}{b}\cdot{}^1/_3[(a+b)^3-(a-b^3)]$$

$$+\pi[(a+b)^2-(a-b)^2] = 4\pi ab - \frac{8}{3}\pi c^2. \quad (12)$$

Indem wir den Wert von $\int_0^{a-b}\frac{Sdc}{c}$ aus der Gleichung (8) nehmen und zu $\int_{a-b}^{a+b}\frac{Sdc}{c}$ hinzufügen, erhalten wir:

$$\int_0^{a+b}\frac{Sdc}{c} = \frac{2}{3}\pi(3a^2-b^2) \quad (13)$$

und: $$b^2db\int_a^{a+b}\frac{Sdc}{c} = 2\pi a^2b^2db - {}^2/_3\pi b^4db, \quad (14)$$

woraus: $$\int_0^a b^2db\int_0^{a+b}\frac{Sdc}{c} = {}^8/_{15}\pi a^5. \quad (15)$$

Indem wir diesen Wert in Gleichung (6) setzen, erhalten wir:

$$W = \frac{Nq^2}{D({}^4/_3\pi a^3)^2}\cdot 4\pi\cdot{}^8/_{15}a^5 = 1{\cdot}2Nq^2\frac{1}{D}\cdot\frac{1}{a}. \quad (16)$$

Wenn der Kugelhalbdurchmesser a sich um da und der Rauminhalt v der Kugel sich also um:

$$dv = 4\pi a^2da \quad (16')$$

---

1) Wobei nicht zu vergessen ist, dass $\overline{X'A} = -\overline{AX''}$.

vergrössert, so vermindert sich W um:

$$dW = 1{\cdot}2 \cdot Nq^2 \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{1}{a^2} \cdot da. \qquad (17)$$

Diese Verminderung durch W kann aber auch durch Pdv ausgedrückt werden, wo P der durch die Wechselwirkungen der Ionen bedingte von aussen nach innen gerichtete Druck ist. Indem wir in die Gleichung: $dW = Pdv$ (18)
für dW und dv ihre soeben aus Gleichung (16′) und Gleichung (17) gefundenen Werte setzen, erhalten wir:

$$P = 1{\cdot}2 \cdot \frac{1}{4\pi} \cdot Nq^2 \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{1}{a^4} \cdot \qquad (19)$$

Nun ist Nq die Summe der sämtlichen positiven Ionenladungen in unserer Kugel, und wenn wir die Summe der Ladungen einer Masseneinheit von H-Ionen durch Q, und die Konzentration (Masse pro Volumeinheit) unserer Ionen, dividiert durch das Äquivalentgewicht derselben mit K bezeichnen, so wird:

$$Nq = {}^4/_3 \pi a^3 . KQ, \qquad (20)$$

und die Gleichung (19) wird:

$$P = 0{\cdot}4 . q \cdot \frac{1}{D} \cdot Q . K \cdot \frac{1}{a} \cdot \qquad (20')$$

Bis jetzt habe ich nach dem oder besser nach einem absoluten elektrostatischen Masssystem gerechnet, ohne jedoch irgend welche bestimmten Einheiten der Länge, der Zeit und der Masse zu wählen. Nehmen wir die C. G. S.-Einheiten an, so wird unsere Gleichung (20′) zu:

$$P \text{ (in Dynen pro qcm)} = 0{\cdot}4 \frac{1}{D} KQq \frac{1}{a}, \qquad (21)$$

wo Q, wie bekannt, $= 96537$ Coulombs $= 96537 \times 3 \times 10^9 = 2{\cdot}896 \times 10^{14}$ el. st. C. G. S.-Einheiten ist.

Wenn wir als Einheit der Konzentration nicht 1 g pro ccm, sondern 1 g pro Liter nehmen und demgemäss K durch $\frac{k}{1000}$ ersetzen, wird unsere Gleichung (21) zu:

$$P \text{ (in Dynen pro qcm)} = 0{\cdot}4 \times 2{\cdot}896 \times 10^{11} . k \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{1}{a} \cdot q =$$

$$= 1{\cdot}158 \times 10^{11} . k \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{1}{a} \cdot q, \qquad (22)$$

oder, indem wir für D die Zahl 80 setzen:

$$P \text{ (in Dynen pro qcm)} = 1{\cdot}45 \times 10^9 . k \cdot \frac{1}{a} q. \qquad (23)$$

Nach Ostwalds „Lehrbuch der allgem. Chemie“ **2**, I, 592 (1893) ist q = etwa 10^{-19} Coulombs $= 3 \times 10^{-10}$ el. st. C. G. S.-Einheiten.

Die Gleichung (23) wird also zu:

$$P \text{ (in Dynen pro qcm)} = 0{\cdot}435.k.\frac{1}{a}. \qquad (24)$$

Der osmotische Druck P_{osm} derselben Lösung ist bekanntlich bei Zimmertemperatur angenähert:

$$P_{osm} \text{ (in Dynen pro qcm)} = 48.k.10^6. \qquad (25)$$

Damit $P = P_{osm}$ sei, muss also die folgende Gleichung bestehen:

$$0{\cdot}435.k.a^{-1} = 48.k.10^6$$

oder angenähert: $a = 10^{-8}$.

Es wäre also zu schliessen, dass, wenn der Halbdurchmesser unserer Kugel $= 10^{-8}$ cm $= 10^{-7}$ mm, dass dann der osmotische Druck durch den elektrischen Gegendruck ganz aufgehoben wird.

Ich will jetzt den Fall untersuchen, wenn die Zahl der Ionen einer Gattung (z. B. der + Ionen) die Zahl N der Ionen anderer Gattung (der — Ionen) um n übertrifft, wo n jedenfalls verschwindend klein gegen N ist.

Durch das gleichzeitige Vorhandensein irgend eines von diesen n-Ionen einerseits und der N positiven und ebenso vieler negativen Ionen andererseits wird keine elektrostatische Energie bedingt; die in Rede stehenden n-Ionen bilden aber ein System, welches einen bestimmten Betrag an elektrostatischer Energie besitzt. Diesen Energiebetrag W'' können wir leicht finden, wenn wir ganz dieselben Rechnungen wie früher ausführen.

Es ist:

$$W'' = 1,2\, n^2.q^2.\frac{1}{D}.\frac{1}{a}, \qquad (27)$$

und da nq die freie positive (bez. negative) Ladung unserer Lösungsmenge ganz gering ist, denn sie lässt sich gar nicht konstatieren, so dürfen wir den in Rede stehenden Energiebetrag W'' und den Druck, welcher $= \frac{dW''}{dv}$ ist, ganz und gar ausser Acht lassen.

Hauptergebnis der Abhandlung.

Durch die Wechselwirkungen der Ionenladungen wird im untersuchten Falle ein von aussen nach innen gerichteter Druck bedingt, der den osmotischen Druck vermindert um den Betrag, welcher durch folgende Gleichung (unsere Gleichung (22) s. o.) ausgedrückt wird:

$$P \text{ (in Dynen pro qcm)} = 1{\cdot}158 \times 10^{11}.k.D^{-1}.q.a^{-1},$$

wo alle Buchstaben die früher erörterte Bedeutung haben.

St. Petersburg.

Theorie der fraktionierten Fällung von Neutralsalzen und ihre Anwendung in der analytischen Chemie.

Von

Alexander Findlay.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Inhalt: A. Einleitung. — B. Theoretisches. 1. Ältere Theorien über das chemische Gleichgewicht. 2. Neuere Theorie. 3. Ableitung der Theorie der fraktionierten Fällung von Neutralsalzen. — C. Experimentelles. 1. Bestimmung des Gleichgewichts auf analytischem Wege und Berechnung der Dissociationsgrade gemischter Elektrolyte. 2. Versuche über fraktionierte Fällung. 3. Ausscheidungsgeschwindigkeit der Niederschläge Bleijodid und Bleisulfat. 4. Bestimmung des Gleichgewichts auf elektromotorischem Wege — D. Zusammenfassung der Resultate.

A. Einleitung.

Schon sehr lange Zeit findet die Methode der fraktionierten Fällung zur Trennung von Gemischen ihre Anwendung, obwohl es vielleicht doch schwer festzustellen wäre, wer diese Methode zuerst in die chemische Praxis eingeführt hat. Schon vor fast 80 Jahren ist die Methode wenigstens im Prinzip von Chevreul[1]) zur Trennung von Margarin- und Stearinsäuren verwendet worden[2]), und nach Liebig (a. a. O.) wurde die Methode sogar von Berzelius bei der Bestimmung der Atomgewichte des Jods und des Broms benutzt.

Obwohl nun diese Methode sowohl in der Technik wie auch im Laboratorium eine sehr häufige Anwendung fand, wie z. B. durch die eben genannten Forscher und durch Heintz[3]) zur Trennung von Fettsäuren durch Bleioxyd und durch Fehling[4]) zur Trennung von Chlo-

[1]) Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale, 1823.

[2]) Liebig (Ann. **80**, 294) sagt: „Fraktionierte Fällung wurde angewendet, Chlor von Brom, arsensaures Eisenoxyd von arsensaurem Kobaltoxydul zu trennen, und in mehreren Fällen ähnlicher Art. Das Prinzip der fraktionierten Fällung fand selbst fabrikmässige Benutzung, auch in Untersuchungen in der organischen Chemie fand es Anwendung, und schon Chevreul kannte dieses Prinzip und erläuterte die Benutzung desselben."

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **53**, 443.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie **45**, 269.

riden und Bromiden, begnügte man sich jedoch damit, in jedem Falle festzustellen, ob und wieweit eine Trennung durch diese Methode bewirkt werden konnte, ohne dass irgend welche allgemeine Beziehungen oder Gesetze entdeckt wurden. Übrigens war es nicht anders zu erwarten, denn die Ansichten über die Natur der chemischen Verwandtschaft waren auch noch in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts zu unklar, als dass man eine Theorie hätte darauf bauen können. War man doch der Ansicht, dass die Unlöslichkeit einer Substanz ein Mass für die Affinität zwischen den Bestandteilen dieser Substanz sei, wie ja Liebig sich über die Methode der fraktionierten Fällung äusserte (a. a. O.): „Es ist diese Methode im Prinzip die nämliche, die bei der Scheidung durch Krystallisation in Anwendung ist, wo wir die ungleiche Löslichkeit in einem Lösungsmittel als Scheidungsmittel benutzen. Was wir ungleiche Grade der chemischen Verwandtschaft nennen, äussert sich wesentlich in der Erscheinung des Ausscheidens in unlöslichem Zustande oder der Verflüchtigung"

Das Problem der fraktionierten Fällung reduziert sich in letzter Instanz auf ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Salzen mit ihrer wässerigen Lösung und konnte also erst eine Erklärung finden, wenn die Bedingungen eines solchen Gleichgewichts bekannt waren. Der Entwickelung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete musste also die Entwickelung der Verwandtschaftslehre vorangehen. Solange nun diese Lehre unentwickelt oder wenig entwickelt blieb, solange musste auch die Theorie der fraktionierten Fällung unentwickelt bleiben, und solange die Ansichten über die sogenannte „Affinität" chemischer Substanzen und über die Natur der chemischen Reaktionen, und namentlich der in wässeriger Lösung sich abspielenden Reaktionen gänzlich oder zum grossen Teil falsch waren, mussten notwendigerweise auch die Ansichten über die Natur der fraktionierten Fällung mehr oder weniger unrichtig sein, und die Thatsachen grössere oder kleinere Abweichungen von der Theorie aufweisen.

Da aber in neuerer Zeit die Verwandtschaftslehre durch die Aufstellung des Massenwirkungsgesetzes von Guldberg und Waage[1]) eine grosse Entwickelung erreicht hat und ein tiefer Einblick in die Natur der wässerigen Lösungen von Salzen durch die elektrolytische Dissociationstheorie von Arrhenius gewonnen worden ist, sollten wir auch erwarten, dass die analytische Chemie, für welche die Theorie der Fällung so wesentlich ist, sich entsprechend entwickelt haben würde. Dies

[1]) Études sur les affinités chimiques, 1867; Ostwalds Klassiker Nr. 104.

ist aber nicht der Fall, denn die analytische Chemie, wie schon mehrmals namentlich von Ostwald[1]) und von Küster[2]) hervorgehoben worden ist, hat gezögert, die Ergebnisse der neueren Theorien auf ihr Gebiet anzuwenden. Es liegen deshalb in diesem Gebiete nur wenige Arbeiten vor.

Von den eben genannten Forschern, sowie auch von anderen, wie Lovén[3]), Herz[4]), St. Bugarsky[5]), Morgan[6]), Böttger[7]) u. a. sind der Weg, den die analytische Chemie zu wandern hat, und die Weise, wie die Anschauungen der allgemeinen Chemie auf das Studium derselben anzuwenden sind, nach verschiedenen Richtungen angegeben oder angedeutet worden.

Von besonderem Interesse und Wichtigkeit für die vorliegende und ähnliche Untersuchungen sind die Arbeit von Paul[8]): „Untersuchungen über fraktionierte Fällung", und die Arbeit: „Über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen" von Küster[9]), der sich in der letzten Zeit mit der Anwendung der neueren Theorien auf das Studium der analytischen Chemie besonders beschäftigt hat.

Von Morgan (a. a. O.) ist in der letzten Zeit versucht worden, die Ergebnisse der allgemeinen Chemie auf die Trennung von Baryum, Strontium und Calcium durch gemischte Karbonat- und Sulfatlösungen anzuwenden, obwohl er, worauf von Küster[10]) aufmerksam gemacht worden ist, den Einfluss der Hydrolyse nicht berücksichtigt hat.

Obwohl schon eine Theorie der fraktionierten Fällung von Neutralsalzen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes und der elektrolytischen Dissociation aufgestellt worden ist[11]), liegen doch keine zahlenmässigen Angaben zur Prüfung der Theorie vor. Folgende Untersuchung wurde deshalb auf Anregung von Herrn Professor Ostwald daraufhin unternommen, das Problem der fraktionierten Fällung von Neutralsalzen im Lichte der neueren Anschauungen zu studieren und dabei das nötige Zahlenmaterial zur Prüfung der Theorie zu verschaffen.

---

[1]) Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 270; **19**, 81; Zeitschr. f. Elektrochem. **3**, 233.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **11**, 404.
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **21**, 243; **22**, 279; **23**, 222.
[5]) Diese Zeitschr. **11**, 668 (1893); **12**, 221 (1893).
[6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **21**, 522.
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1019.
[8]) Diese Zeitschr. **14**, 105 (1894).
[9]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 81.
[10]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 161.
[11]) Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.) Seite 498.

B. Theoretisches.

1. Ältere Theorien über das chemische Gleichgewicht.

Wie schon oben gesagt, konnte keine Theorie der fraktionierten Fällung aufgestellt werden, solange man keine klare Idee hatte über den Gleichgewichtszustand zwischen Salzen in wässeriger Lösung, und diese Unklarheit musste bestehen, solange man glaubte, dass eine chemische Reaktion vollständig in einem Sinne verlaufe (Bergmann) und bloss durch die „Affinitäten" der Substanzen geregelt werde.

Ebensowenig vermochten die chemische Wärmetheorie und die zu Anfang dieses Jahrhunderts bestehende elektrochemische Theorie sicheren Boden zu schaffen, da sie eben keine Erklärung der unvollständigen oder umkehrbaren Reaktionen zu geben im stande waren, wie denn auch von Fehling (a. a. O.) gezeigt wurde, dass bei Chlor und Brom die Thatsachen eben das Gegenteil ergaben von dem, was nach der elektrochemischen Theorie zu erwarten war.

Eine neue Epoche wurde von Guldberg und Waage eingeführt, indem sie das Gesetz aufstellten, dass die chemische Wirkung der wirksamen Menge (gemessen durch die Menge des Stoffes in der Volumeinheit) proportional ist, und somit die Intensität der Wechselwirkung zweier Stoffe dem Produkt beider wirksamen Mengen proportional. Eine Bestätigung dieser Theorie für den Fall, wo eine wässerige Lösung vorlag, fanden diese Forscher in der Reaktion zwischen Baryumsulfat und Kaliumkarbonat, einer Reaktion, die schon früher von Malaguti[1]) untersucht worden war. Durch einen hinreichend grossen Überschuss von Kaliumkarbonat kann das Baryumsulfat vollständig in Baryumkarbonat verwandelt werden[2]). Wenn aber ein solcher Überschuss nicht vorhanden ist, findet diese Zersetzung des Baryumsulfats nur bis zu einem bestimmten Punkte statt, und es tritt eine Wechselwirkung gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{fest}}{BaSO_4} + \underset{\text{gel.}}{K_2CO_3} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{BaCO_3} + \underset{\text{gel.}}{K_2SO_4}$$

ein, die zu einem Gleichgewichtszustand führt.

Nach der Theorie von Guldberg und Waage müsste, da die Konzentrationen des Baryumsulfats und des Baryumkarbonats konstant sind, sich die Beziehung ergeben: $C_1/C_2 = \text{konst.}$, wo C_1 die Konzentration des Kaliumkarbonats und C_2 die Konzentration des Kaliumsulfats ist; oder das Verhältnis des in Lösung befindlichen Karbonats

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **51**, 328.

[2]) Rose, Pogg. Ann. **94**, 481 (1855).

zu dem in Lösung befindlichen Sulfat muss konstant sein. Dieses Verhältnis fanden nun Guldberg und Waage in der That konstant.

Obwohl nun Guldberg und Waage ihre Theorie in mehreren Fällen bestätigt fanden, zeigte es sich jedoch bald, dass die einfache Theorie nicht in jedem Falle zutreffend war, sondern dass Abweichungen in dem Sinne sich geltend machten, dass die unter der Annahme einer konstanten Affinitätsgrösse aller beteiligten Stoffe berechnete Konstante keineswegs konstant blieb[1]). So fand Ostwald in einer Untersuchung über das Gleichgewicht zwischen Salzsäure und Calciumoxalat, dass diese Theorie nicht mehr den Thatsachen entsprach[2]). Auch Malaguti[3]) wies nach, dass bei der Einwirkung einer Säure auf ein in Lösung befindliches Salz Abweichungen von dem einfachen Massenwirkungsgesetz auftreten, wenn man starke und schwache Säuren gebraucht. Die Erklärung dieser Thatsachen brachte später Arrhenius durch Aufstellung seiner elektrolytischen Dissociationstheorie.

Hood[4]) stellte eine Theorie der fraktionierten Fällung auf, indem er einen „Koëffizienten des Veränderungswiderstandes" annahm, ohne aber einen allgemeinen Gesichtspunkt erreichen zu können.

van't Hoff[5]) nun versuchte, sich über die hier vorkommenden Abweichungen von dem Guldberg-Waageschen Gesetz Rechenschaft zu geben, indem er die nach der älteren Auffassung berechnete in die Reaktion eintretende Molekülzahl mit einem Koëffizienten i multiplizierte. Diesen Koëffizienten konnte er aus Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung ermitteln. In manchen Fällen stimmten nun die so gefundenen Werte mit den Thatsachen überein; es gab aber Fälle, wo diese Methode, die Abweichungen zu berücksichtigen, vollständig versagte.

2. Neuere Theorie.

Wie gesagt, konnten die bisherigen Ansichten zu keiner allgemeinen Theorie der fraktionierten Fällung führen. Erst wenn man die Theorie der elektrolytischen Dissociation in Betracht zieht, vermag man, eine mit den Thatsachen übereinstimmende Theorie aufzustellen. Die grosse Bedeutung jener Theorie liegt nun darin, dass sie lehrt, dass die aktive Menge einer gelösten Substanz (eines Elektrolyten) nicht gleich der

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**^{2}, 176.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie **24**, 486.
[3]) Ann. Chim. Phys. **37**, 198.
[4]) Phil. Mag. [5] **21**, 119.
[5]) Diese Zeitschr. **1**, 500 (1897); Ostwalds Klassiker, Nr. 110.

Gesamtkonzentration ist, sondern abhängt von der Ionenkonzentration, und dass die in wässeriger Lösung stattfindenden Reaktionen meistenteils Reaktionen zwischen Ionen sind, dass also die Zahl der Moleküle der reagierenden Stoffe durch die Zahl der Ionen ersetzt werden muss. Dass Guldberg und Waage im Fall der Reaktion zwischen Kaliumkarbonat und Baryumsulfat Übereinstimmung zwischen ihrer Theorie und den Thatsachen fanden, lässt sich dadurch erklären, dass Kaliumkarbonat und Kaliumsulfat ziemlich gleich in Ionen dissociiert sind, und daher das Verhältnis der Gesamtmenge des Karbonats zu der Gesamtmenge des Sulfats fast gleich dem Verhältnis der Ionenkonzentrationen wird. In jenem Falle also genügte schon das einfache Guldberg-Waagesche Gesetz, und es wird auch in jedem anderen Falle, wo es sich um eine Ionenreaktion handelt, genügen, wenn das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen der Elektrolyten gleich dem Verhältnis der Ionenkonzentrationen ist.

3. Ableitung der Theorie der fraktionierten Fällung von Neutralsalzen.

Jetzt sind wir im stande, eine allgemeine Theorie der fraktionierten Fällung aufzustellen. Wenn wir irgend eine umkehrbar verlaufende Reaktion:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 \rightleftarrows n_1' A_1' + n_2' A_2'$$

haben, wo n_1 und n_2 die Anzahl der Moleküle von A_1 und A_2 bedeuten, die zusammentreten, um n_1' und n_2' Moleküle von A_1' und A_2' zu bilden, so sagt das Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz aus, dass:

$$\frac{C_1^{n_1} \times C_2^{n_2}}{C_1'^{n_1'} \times C_2'^{n_2'}} = \text{konst.}$$

wo C_1 und C_2 die Konzentration von A_1 und A_2 und C_1' und C_2' die Konzentration von A_1' und A_2' sind. Wo es sich um heterogene Reaktionen handelt, was uns hier am meisten interessiert, also um die Reaktion:

$$\underset{\text{fest}}{n_1 A_1} + \underset{\text{gelöst}}{n_2 A_2} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{n_1' A_1'} + \underset{\text{gelöst}}{n_2' A_2'},$$

ist die Konzentration von A_1 und A_1' in der Lösung konstant. Ausserdem noch ist, nach der elektrolytischen Dissociationstheorie, die wirksame Menge nicht gleich der Gesamtkonzentration, sondern gleich der Ionenkonzentration; demnach werden nicht $n_2 A_2$ und $n_2' A_2'$ Moleküle der gelösten Substanzen in Reaktion treten, sondern nur $\alpha_2 n_2 A_2$ und $\alpha_2' n_2' A_2'$ Moleküle. Die Gleichgewichtsgleichung wird demgemäss lauten $\frac{\alpha_2^{n_2} C_2^{n_2}}{\alpha_2'^{n_2'} C_2'^{n_2'}} = \text{konst.}$, wo C_2 und C_2' die Konzentrationen und α_2 und

α_2' die Dissociationsgrade von A_2 und A_2' sind. In dem von Guldberg und Waage untersuchten Falle von der Einwirkung von Kaliumkarbonat auf Baryumsulfat müssen wir haben $\frac{\alpha_k C_k}{\alpha_s C_s} = \text{konst.}$, wo C_k und C_s die Konzentrationen und α_k und α_s die Dissociationsgrade von Kaliumkarbonat, resp. Kaliumsulfat sind. Da nun diese Salze ziemlich gleich dissociiert sind, so ist $\frac{\alpha_k}{\alpha_s}$ nahe gleich 1, und demnach $\frac{C_k}{C_s} =$ konst. Dadurch erklärt sich die von Guldberg und Waage gefundene Übereinstimmung zwischen Thatsache und Theorie.

Wenden wir nun diese Theorie auf die fraktionierte Fällung an. Es werde zu einer gemischten Lösung von A_2 und A_2' eine zur vollständigen Sättigung ungenügende Menge eines löslichen Salzes gesetzt, welches mit A_2 und A_2' die schwerlöslichen Salze A_1 und A_1' bildet. In dem Falle, dass beide schwerlöslichen Salze sich ausscheiden, muss, da A_1 und A_1' in Berührung mit einer Lösung von A_2 und A_2' stehen, die Gleichgewichtsgleichung für die Lösung gelten:

$$\frac{\alpha_2^{n_2} C_2^{n_2}}{\alpha_2'^{n_2'} C_2'^{n_2'}} = \text{konst.} \quad \text{oder:} \quad \frac{(\text{Ionenkonzentration von } A_2)^{n_2}}{(\text{Ionenkonzentration von } A_2')^{n_2'}} = \text{konst.}$$

Wenn nun in der ursprünglichen Lösung von A_2 und A_2' das obige Verhältnis der Ionenkonzentrationen grösser war als obige Gleichgewichtskonstante, so wird durch das zugesetzte Salz zuerst nur A_2 in reinem Zustande ausgefällt, und dies wird so lange der Fall sein, bis das Verhältnis der Ionenkonzentrationen von A_2 und A_2' obiger Gleichung Genüge leistet. Umgekehrt ergiebt sich das Gleiche in Bezug auf A_2', wenn in der ursprünglichen Lösung das Verhältnis der Ionenkonzentrationen kleiner war als obiger Gleichung entspricht. Obige Gleichung giebt also die Grenze an, bis zu welcher eine Trennung von A_2 und A_2' durch Ausfällen als A_1 und A_1' möglich sein wird. Daraus folgt, dass, nachdem die Lösung in den Gleichgewichtszustand gelangt ist, weiterer Zusatz des Ausfällungsmittels eine gleichzeitige Ausscheidung von beiden schwerlöslichen Salzen verursachen wird, und zwar so, dass der Niederschlag stets dieselbe Zusammensetzung haben wird, und das Verhältnis der Ionenkonzentrationen in der Lösung konstant bleibt.

Diese Folgerung der Theorie steht nun in direktem Widerspruch mit der noch sehr verbreiteten Ansicht, nach welcher das schwerer lösliche Salz sich immer in den ersten Niederschlägen anhäuft und durch fraktionierte Fällung von dem leichter löslichen getrennt werden kann. Diese Ansicht kann jetzt nicht mehr festgehalten werden. Es kann unter Umständen sogar nur das

leichter lösliche Salz ausgefällt werden, und wie weit eine Trennung möglich sein wird, und ob diese Trennung als eine praktisch vollständige angesehen werden darf, hängt, wie gezeigt, lediglich von der Grösse der Gleichgewichtskonstanten ab.

Obige Ableitung gilt nur für diejenigen Fälle, wo keine störenden Wirkungen, wie z. B. Bildung von Doppelsalzen oder von Mischkrystallen, eintreten. In letzterem Falle werden die Verhältnisse sich anders gestalten als oben auseinandergesetzt.

Bei der vorliegenden Untersuchung war natürlich die erste Aufgabe, ein geeignetes Salzpaar ausfindig zu machen, und damit die Verhältnisse möglichst klar und übersichtlich sein sollten, wurden diejenigen Salze ausgeschlossen, bei welchen entweder Mischkrystalle oder Doppelsalze sich bilden könnten [1]). Die Salze des Bleies, zumal sie krystallinische Niederschläge geben und sich leicht herstellen lassen, auch in der Praxis sehr oft vorkommen, wurden zur Untersuchung gewählt. Zuerst untersuchte ich die Reaktion zwischen Bleisulfat und Natriumkarbonat, indem ich Lösungen von Natriumkarbonat mit festem Bleisulfat schüttelte. Diese Reaktion scheint aber in solchem Masse in einem Sinne (Zersetzung von Bleisulfat) zu verlaufen, dass die analytischen Schwierigkeiten zu gross wurden. Ähnlich war die Sache auch bei Sulfat und Oxalat, Chromat und Oxalat, Sulfat und Jodat. Die Reaktion zwischen Bleichlorid und Natriumrhodanid musste ich verwerfen, weil ich keine konstanten Zahlen bekommen konnte, ein Verhalten, welches vielleicht durch Bildung eines Doppelsalzes zu erklären ist [2]).

Eine geeignete Reaktion fand ich aber endlich in der Reaktion zwischen dem Jodid und Sulfat von Blei und Natrium. Die Bildung eines Doppelsalzes ist hier nicht zu befürchten, denn Mosnier [3]) hat gezeigt, dass die Doppelsalze von Bleijodid und Natriumjodid sich schon bei viel grösseren Konzentrationen, als hier zur Anwendung kamen, zersetzen.

Wenn wir nun die Reaktion haben:

$$\underset{\text{fest}}{PbSO_4} + 2\underset{\text{gelöst}}{NaJ} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{PbJ_2} + \underset{\text{gelöst}}{Na_2SO_4},$$

die sich auch im Sinne der Arrheniusschen Dissociationstheorie schreiben lässt:

[1]) Vgl. Bredig und Knüpffer, Diese Zeitschr **26**, 259 (1898). — Küster, Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 81.

[2]) Grissom, Americ. Chem. Journ. **10**, 229. — Jahresbericht 1891, 729.

[3]) Ann. Chim. Phys. (7) **12**, 374.

$$\underset{\text{fest}}{PbSO_4} + 2J' \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{PbJ_2} + SO_4'',$$

wo die Konzentration des Jod- und des Sulfations gleich der Konzentration des Jodids und des Sulfats multipliziert mit dem Dissociationsgrad der Salze bei den betreffenden Verdünnungen ist. Es muss also nach der schon abgeleiteten Theorie das Verhältnis $\frac{\alpha_1^2 C_1^2}{\alpha_2 C_2} = K$ bestehen, wo C_1 und C_2 die Konzentrationen und α_1 und α_2 die Dissociationsgrade von Natriumjodid und Natriumsulfat sind; oder, das Verhältnis des Quadrats der Jodionenkonzentration zu der Konzentration der Sulfationen muss konstant bleiben. Wenn also Bleisulfat, bez. Bleijodid mit einer gemischten Lösung von Natriumsulfat und Natriumjodid zusammengebracht wird, müssen nach eingetretenem Gleichgewicht die Konzentrationen dieser Salze in der Lösung so sein, dass sie obiger Gleichung Genüge leisten.

Ferner, wenn zu einer gemischten Lösung von Natriumjodid und Natriumsulfat ein lösliches Bleisalz hinzugesetzt wird, so wird, wie aus der allgemeinen Ableitung hervorgeht, nur das eine unlösliche Salz — Bleijodid oder Bleisulfat — sich ausscheiden, je nachdem das Verhältnis der Ionenkonzentrationen grösser oder kleiner war als der Gleichgewichtskonstanten entspricht, und nur das eine Salz wird ausgefällt werden, bis dieses Verhältnis dem Gleichgewichtsverhältnis gleich geworden ist. Sobald nun dies geschehen ist, werden beide Salze ausgefällt werden. Obige Gleichgewichtsgleichung bestimmt also die Grenze, bis zu welcher eine Trennung von Natriumsulfat und Natriumjodid durch ein lösliches Bleisalz möglich ist, und über welche hinaus eine Trennung nicht ausgeführt werden kann.

Die hier obwaltenden Verhältnisse lassen sich durch eine Kurve leicht übersichtlich machen (Fig. 1). Die zugesetzten Bleimengen sind als Abscissen und das Verhältnis des Quadrats der Konzentration der Jodionen zu der Konzentration der Sulfationen als Ordinate schematisch aufgetragen. Wenn das Verhältnis der Ionenkonzentrationen in der Lösung grösser ist als das Gleichgewichtsverhältnis, so wird durch Zu-

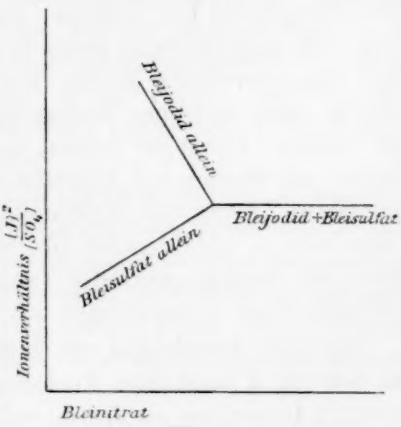


Fig. 1.

satz von Bleinitrat Jodblei ausgefällt und das Verhältnis der Ionenkonzentrationen deshalb kleiner werden, bis das Gleichgewichtsverhältnis erreicht ist; alsdann wird auch Bleisulfat sich ausscheiden, und das Verhältnis der Ionenkonzentrationen konstant bleiben. Wenn aber dieses Verhältnis kleiner ist als das Gleichgewichtsverhältnis, wird nur Bleisulfat ausgefällt werden, das Verhältnis der Ionenkonzentrationen grösser werden, bis wieder das Gleichgewichtsverhältnis erreicht ist, und bei diesem Wert konstant bleiben.

C. Experimentelles.

Die hier zur Anwendung kommenden schwerlöslichen Bleisalze stellte ich selber her. Das Bleisulfat wurde durch Fällung einer reinen Bleinitratlösung mit Schwefelsäure gewonnen und der so erhaltene Niederschlag gut ausgewaschen und getrocknet. Unter dem Mikroskop erwies er sich als krystallinisch. Das Bleijodid wurde aus einer Bleinitratlösung mit Jodkalium ausgefällt, ausgewaschen und aus Wasser umkrystallisiert.

1. Bestimmung des Gleichgewichts auf analytischem Wege.

In den ersten Vorversuchen liess ich, nach der allgemein üblichen Methode, fein geriebenes Bleisulfat mit einer Lösung von Natriumjodid, bez. Bleijodid mit einer Lösung von Natriumsulfat so lange in einem Thermostaten bei 25° rotieren, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hatte. Um aber die Dauer dieser Operation zu verkürzen und zu gleicher Zeit einen eventuellen labilen Gleichgewichtszustand (wie z. B. durch Bildung eines amorphen Niederschlags) zu vermeiden, verfuhr ich bei den späteren Versuchen anders, und zwar hatte ich als Bodenkörper allemal ein Gemisch von Bleisulfat und Bleijodid, welches ich mit einer gemischten Lösung von Natriumsulfat und Natriumjodid, die einmal Überschuss an Sulfat, einmal Überschuss an Jodid enthielt, im Thermostaten bei konstant erhaltener Temperatur von 25° rotieren liess. Die Resultate dieser Versuche gebe ich in Tabelle 1 wieder.

In dieser Tabelle sind die Resultate dreier Versuchspaare gegeben. Bei den mit *a* markierten Versuchen enthielten die Lösungen, wie ersichtlich, Überschuss an Jodid, bei den mit *b* markierten, Überschuss an Sulfat. In der letzten Spalte ist das Verhältnis des Quadrats der Konzentration des Jodnatriums zu der Konzentration des Natriumsulfats in Molen pro Liter angegeben.

Tabelle 1.

Versuch	Anfangskonzentration g-Äquivalent pro Liter		Endkonzentration g-Äquivalent pro Liter		$\frac{(NaJ)^2}{Na_2SO_4}$
	Jodnatrium	*Natriumsulfat*	*Jodnatrium*	*Natriumsulfat*	
1a.	0·0991	0·0789	0·0968	0·0812	0·2308
1b.	0·0867	0·0912	0·0968	0·0812	0·2308
2a.	0·0703	0·0337	0·0684	0·0356	0·2628
2b.	0·0578	0·0463	0·0687	0·0354	0·2671
3a.	0·0558	0·0143	0·0523	0·0178	0·3070
3b.	0·0433	0·0144	0·0521	0·0180	0·3021

Da es sich bei diesen Versuchen, wie zu erwarten war, herausstellte, dass die Verdünnung einen nicht unbeträchtlichen Einfluss auf das Verhältnis der Konzentrationen hat, verfuhr ich bei den nächsten Versuchen folgendermassen.

Ich stellte mir zwei gleiche gemischte Lösungen von Natriumsulfat und Natriumjodid her, in welchen das Sulfat und Jodid ungefähr in dem Gleichgewichtsverhältnis (wie es sich aus den Vorversuchen ergeben hatte) vorhanden waren. Zu der einen Lösung setzte ich nun eine bestimmte Menge Natriumjodid und zu der anderen eine äquivalente Menge Natriumsulfat hinzu. Ich hatte also zwei Lösungen derselben Konzentration in Bezug auf Natrium, und in einer war Überschuss an Jodnatrium, in der anderen ein entsprechender Überschuss an Natriumsulfat vorhanden. In jede Lösung wurde dann ein fein geriebenes Gemisch von Bleisulfat und Bleijodid eingebracht, und das Gemisch liess ich in mit gut schliessenden Gummistöpseln oder mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen Kölbchen so lange bei 25° rotieren, bis Gleichgewicht sich eingestellt hatte. Auf diese Weise wurde der Gleichgewichtszustand von beiden Seiten her erreicht.

Die Kölbchen müssen vor hellem Licht geschützt werden, da bekanntlich das Jodblei in Berührung mit Wasser sich unter dem Einfluss des Sonnenlichtes zersetzt. In hellem Sonnenlicht geht diese Zersetzung ziemlich rasch vor sich, denn in den ersten Vorversuchen, bei welchen die Lösungen zur Analyse abfiltriert wurden, fand während des Abfiltrierens eine ganz merkliche Zersetzung statt. Es ist aber nicht so lichtempfindlich, dass besondere Vorsichtsmassregeln hätten getroffen werden müssen.

Vor Beginn des Versuches und wieder nachdem der Gleichgewichtszustand erreicht war, bestimmte ich das Jodid in der Lösung massanalytisch nach der Volhardschen Methode mit Silbernitrat und Rhodanammonium, und da ich die ursprüngliche Menge Sulfat in der Lösung

kannte, so hatte ich alles, was nötig war, um das Verhältnis Jodid / Sulfat berechnen zu können.

Damit das Gleichgewicht durch Abfiltrieren sich nicht ändern sollte, wurden die Kölbchen nach eingestelltem Gleichgewicht im Thermostaten aufgehängt und eine bestimmte Menge von der Lösung mittels einer Pipette, an deren Spitze eine mit Watte gefüllte, als Filter dienende Ansatzröhre angebracht war, zur Analyse auspipettiert. Auf diese Weise wurden alle Störungen des Gleichgewichts durch Temperaturänderungen, wie sie beim Abfiltrieren durch ein Filter hätten eintreten können, vermieden.

Tabelle 2 giebt die Resultate dieser Versuche wieder.

Tabelle 2.

Versuch	Anfangskonzentration in g-Äquiv. pro Liter		Endkonzentration in g-Äquiv. pro Liter		$\frac{(NaJ)^2}{Na_2SO_4}$
	Jodnatrium	*Natriumsulfat*	*Jodnatrium*	*Natriumsulfat*	
1a.	0·1063	0·08655	0·1009	0·09202	0·2210
1b.	0·09865	0·09445	0·1008	0·09232	0·2200
2a.	0·07084	0·03257	0·06869	0·03470	0·2720
2b.	0·06540	0·03784	0·06869	0·03455	0·2732
3a.	0·05440	0·01632	0·05275	0·01895	0·2935
3b.	0·04925	0·02222	0·05265	0·01880	0·2948
4a.	0·04286	0·00998	0·04158	0·01127	0·3068
4b.	0·04010	0·01296	0·04151	0·01154	0·2984
5a.	0·02430	0·00222	0·02288	0·00364	0·2871
5b.	0·02004	0·00945	0·02520	0·00428	0·2966

Wie in der ersten Tabelle enthielten auch hier die mit *a* markierten Lösungen Überschuss an Jodid, die mit *b* markierten Überschuss an Sulfat, und das Gleichgewicht wurde von beiden Seiten her erreicht. Wie aus der letzten Spalte hervorgeht, wurde bei jedem Versuchspaar derselbe Wert für das Gleichgewicht gefunden. Die etwas grösseren Abweichungen bei den zwei letzten Versuchspaaren lassen sich dadurch erklären, dass bei der grösseren Verdünnung der analytische Fehler etwas grösser ist, aber wohl hauptsächlich dadurch, dass die Berechnung der Konzentration des Sulfats, welches als Differenz bestimmt wurde, bei diesen letzten Versuchen mit weniger Genauigkeit erfolgt als bei den ersten.

Nach dem Gesetz von Guldberg und Waage sollte nun das Verhältnis des Quadrats der Jodidkonzentration zu der Sulfatkonzentration

bei den verschiedenen Versuchen konstant bleiben. Wir sehen aber, dass die Abweichung von der Konstanz, obwohl nicht allzu gross, so doch immerhin grösser ist, als durch Versuchsfehler zu erklären wäre. Dies zeigt also, dass in diesem Falle das Guldberg-Waagesche Gesetz in seiner einfachen Form nicht hinreichend ist, und wir müssen, der Theorie gemäss, die Dissociation der Salze in Betracht ziehen. Wir müssen alsdann erwarten, dass das Verhältnis des Quadrats der Konzentration der Jodionen zu der Konzentration der Sulfationen konstant bleibe. Die Werte für das Verhältnis $\frac{(NaJ)^2}{Na_2SO_4}$ sind also mit dem Bruch $\frac{\alpha_1^2}{\alpha_2}$ zu multiplizieren, wo α_1 den Dissociationsgrad von Jodnatrium und α_2 den Dissociationsgrad von Natriumsulfat bei den betreffenden Verdünnungen bedeuten.

Berechnung der Dissociationsgrade von Natriumjodid und Natriumsulfat in gemeinsamer Lösung.

Durch Mischung beliebiger Volumina zweier Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion wird sich im allgemeinen die Dissociation eines jeden ändern. Nur in einem Falle, nämlich wenn die Lösungen isohydrisch sind, wird die Dissociation unverändert bleiben[1]). Zur Berechnung der Dissociationsgrade gemischter Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion aus der Dissociation derselben in einfacher Lösung sind mehrere Methoden erfunden worden, die in vielen Fällen eine ziemlich genaue Bestimmung des Dissociationszustandes gestatten. Wo es sich um das Verhältnis zweier Dissociationsgrade handelt, wird sich die Berechnung desselben im allgemeinen mit grösserer Genauigkeit ausführen lassen, wenn die Elektrolyte gleichwertig, und mit weniger Genauigkeit, wenn die Elektrolyte von verschiedener Wertigkeit, z. B. binär und ternär, sind. Denn bei einem ternären Elektrolyten erfolgt die Dissociation stufenweise, und das Mass, nach welchem dies geschieht, ist uns häufig noch unbekannt.

Von Kay[2]) ist die folgende Methode zur Berechnung der Dissociation gemischter Sulfate benutzt worden. Als erste Annäherung wird die Dissociation eines jeden Salzes gleich derjenigen gesetzt, welche es haben würde, wenn seine Konzentration gleich der Gesamtkonzentration beider Salze in der Lösung wäre. Daraus erhält man die Ionenkonzen-

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **2**, 284 (1888).

[2]) Proc. Roy. Soc. Edinb. **22**, 502. — Vergl. Arrhenius, Diese Zeitschr. **5**, 1 (1890); **31**, 206 (1899).

trationen der einzelnen Salze in der gemischten Lösung, deren Summe also gleich der Gesamtkonzentration ist. Aus Kurven, welche die gleichzeitige Änderung der Dissociation und Ionenkonzentration der einzelnen Salze angaben, konnte man die Dissociation bestimmen, welche der Gesamtkonzentration der Ionen in der gemischten Lösung entsprach.

Diese Methode habe ich nun auch hier angewendet. Da die nötigen Leitfähigkeitsbestimmungen von Jodnatrium nicht vorliegen, musste ich mich der Leitfähigkeitsbestimmungen von Jodkalium bedienen. Der Fehler, den man dadurch begeht, wird aber wohl kein sehr grosser sein.

Die Leitfähigkeitsmessungen, die ich hier benutzt habe, sind die von Kohlrausch[1]) ausgeführten. Da sie alle bei 18° ausgeführt worden waren, habe ich sie auf 25° unter Benutzung der von Désguine[2]) bestimmten Temperaturkoëffizienten umgerechnet.

Die so gefundenen Werte der Dissociation habe ich in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Reihennummern entsprechen den Versuchsnummern in Tabelle 2. Wenn wir nun diese Werte der Dissociationsgrade zur Berechnung der Ionenkonzentrationen von Natriumjodid und Natriumsulfat beim Gleichgewicht anwenden, erhalten wir die in Tabelle 3a stehenden Werte.

Tabelle 3.

Nr.	Dissociationsgrad von *Jodnatrium*	Dissociationsgrad von *Natriumsulfat*
1a, 1b	0·850	0·627
2a, 2b	0·874	0·682
3a, 3b	0·888	0·761
4a, 4b	0·898	0·782
5a, 5b	0·916	0·827

Tabelle 3a.

Nr.	$\frac{\alpha_1^2}{\alpha_2}$	$\frac{\alpha_1^2 (NaJ)^2}{\alpha_2 Na_2SO_4}$
1a	1·152	0·2547
1b		0·2535
2a	1·120	0·3046
2b		0·3060
3a	1·036	0·3041
3b		0·3054
4a	1·031	0·3163
4b		0·3078
5a	1·015	0·2914
5b		0·3010

[1]) Siehe Kohlrausch und Holborn: Leitvermögen der Elektrolyte. S. 159.
[2]) Ebenda Seite 199.

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass jetzt die Abweichungen von der Konstanz viel kleiner sind, als wenn wir die elektrolytische Dissociation nicht berücksichtigen. Die noch vorhandenen Abweichungen lassen sich durch die Unsicherheit der Berechnung der Dissociationsgrade erklären. Die grössten Abweichungen sind ja bei den konzentriertesten Lösungen zu finden, wo eben diese Unsicherheit der Berechnung, wahrscheinlich in hohem Masse wegen der erwähnten stufenweisen Dissociation des Natriumsulfats noch besonders zur Geltung kommt[1]).

Von Mac Gregor[2]) ist zur Lösung des vorliegenden Problems eine graphische Methode erfunden worden, die in mehreren Fällen von ihm und von seinen Schülern[3]) mit gutem Erfolg benutzt worden ist. Diese Methode habe ich auch auf den vorliegenden Fall angewendet. Die aus den so erhaltenen Zahlen berechneten Werte der Gleichgewichtskonstanten sind aber höher und nicht so konstant, als die nach der Methode von Kay berechneten. Dies liegt wohl daran, dass die zur Ver-

[1]) Nachdem das Obige schon geschrieben war, erschien eine Abhandlung von Jahn (Diese Zeitschrift **33**, 545. 1900), in welcher nachgewiesen wurde, dass die elektrische Leitfähigkeit schon in mässig konzentrierten Salzlösungen kein richtiges Mass für die Dissociation der gelösten Salze ist, denn dies könnte nur dann der Fall sein, wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen von der Konzentration unabhängig wären. Wie Jahn aber zeigt, ist dies, wenigstens für stark dissociierte Elektrolyte, wie *KCl*, *NaCl*, *HCl*, keineswegs der Fall, sondern es nehmen die Wanderungsgeschwindigkeiten mit zunehmender Konzentration zu. Die Folge davon ist, dass die nach den Leitfähigkeitsmessungen berechnete Dissociation $\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)$ zu hoch ausfällt, und zwar ist die Abweichung um so grösser, je grösser die Konzentration der Lösung ist. Die Ergebnisse der Jahnschen Arbeit habe ich zur Umrechnung meiner Zahlen nicht benutzen können, da seine Zahlen sich auf verdünntere Lösungen beziehen, als bei meinen Versuchen zur Anwendung kamen; auch lässt sich eine Extrapolationskurve nicht zu Hilfe nehmen, da schon bei Konzentrationen zwischen $^1/_{100}$- und $^1/_{30}$-norm., welche die verdünnteste von Jahn verwendete Lösung ist, die Kurve der Abweichungen sehr steil zu verlaufen anfängt. Ausserdem noch sind bisher von Jahn nur Lösungen binärer Elektrolyte einer Untersuchung unterzogen worden, und obwohl es anzunehmen ist, dass Lösungen ternärer Elektrolyte sich ähnlich verhalten, und sogar die Abweichungen zwischen der nach Leitfähigkeitsmessungen berechneten Dissociation und der thatsächlich vorhandenen in diesem Falle noch grösser sein werden, lässt sich doch zur Zeit nichts bestimmtes darüber aussprechen. Es kann hier also nur auf die Jahnsche Abhandlung, in deren Resultaten vielleicht eine Erklärung der von mir gefundenen sekundären Abweichungen liegt, verwiesen werden.

[2]) Trans. Nova Scot. Inst. Sc. **9**, 107; Referat in dieser Zeitschrift **21**, 166 (1896).

[3]) Archibald, Trans. Nova Scot. Inst. Sc. **9**, 291. — Barnes, Ebenda **10**, 49. — McIntosh, Ebenda **9**, 120; Phil. Mag. (5) **41**, 510.

fügung stehenden Daten über die Dissociation der einzelnen Salze für die Anwendung dieser Methode nicht hinreichend genau sind[1]). Es wurden ja die Dissociationswerte von Jodkalium benutzt.

Aus dem Obigen geht hervor, dass der Wert der Gleichgewichtskonstanten für das System festes Bleijodid und Bleisulfat in Berührung mit einer Lösung von Natriumsulfat und Natriumjodid, gleich 0·25 bis 0·3 ist.

2. Versuche über fraktionierte Fällung.

Nach Bestimmung des Verhältnisses der Ionenkonzentrationen beim Gleichgewicht in dem eben erwähnten System ging ich zu den Fällungsversuchen über. Wie schon auseinandergesetzt, lässt die Theorie erwarten, dass sich eine partielle Trennung von Jodid und Sulfat durch Bleisalz ausführen lassen wird, wenn das Verhältnis des Quadrats der Jodionenkonzentration zu der Sulfationenkonzentration in der Lösung verschieden ist von dem Verhältnis dieser Konzentrationen im obigen System beim Gleichgewicht.

Bei der Prüfung dieser Forderung der Theorie verfuhr ich nun folgendermassen. Zu verschiedenen Portionen einer gemischten Lösung von Natriumjodid und Natriumsulfat setzte ich wechselnde und zunehmende Mengen einer Bleinitratlösung von bekanntem Gehalt und liess das resultierende Gemisch so lange im Thermostaten bei 25° rotieren, bis Gleichgewicht eingetreten war. Dies ist eine sehr wesentliche Bedingung, und wo Rücksicht darauf nicht genommen wird, können keine zuverlässigen Zahlen erwartet werden. Dies geht auch aus der Arbeit von Chesneau[2]) hervor, der die Teilung von Schwefelwasserstoff zwischen Kupfer und Blei untersuchte, ohne auf obige Bedingung zu achten, weshalb es geschah, dass er keine übereinstimmenden Zahlen bekam. Durch diese Nichtübereinstimmung wurde er auf den richtigen Gedanken gebracht, dass nach der Ausscheidung eine Wechselwirkung zwischen dem Niederschlag und der darüberstehenden Lösung stattfinde, und dass daher das Verhältnis von Kupfer und Blei in der Lösung sich mit der Zeit ändere. Übrigens ist von Küster[3]) die Notwendigkeit, dieser Bedingung Genüge zu leisten, auch hervorgehoben worden.

Zuerst untersuchte ich den Fall, wo das Verhältnis der Ionenkonzentration in der Lösung grösser war als das Gleichgewichtsverhältnis, wo also zu erwarten war, dass durch Hinzusetzen von Bleinitrat nur

[1]) Mac Gregor, Trans. Nova Scot. Inst. Sc. **10**, 69.
[2]) Compt. rend. **111**, 269. [3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 81.

Bleijodid sich ausscheiden würde. Ich stellte mir verschiedene gemischte Lösungen der Natriumsalze her und in bekannte Volumina derselben wurde die Bleinitratlösung unter möglichst starkem Schütteln der Flüssigkeit in einem dünnen Strome eingetragen. Die Bleinitratlösung enthielt 2·76 g Bleinitrat in 250 ccm, so dass 10 ccm der Lösung 0·10 g Jodnatrium entsprachen. Ich arbeitete mit mehreren Lösungen lieber als mit nur einer, damit die Verdünnungen durch die Bleinitratlösung nicht zu gross werden sollten.

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, fand ich nun die Forderung der Theorie bestätigt. Solange das Verhältnis der Ionenkonzentrationen grösser war als ungefähr 0·25, wurde nur Jodblei ausgefällt, und nachdem dieses Verhältnis erreicht war, fielen beide unlöslichen Salze aus der Lösung heraus.

Tabelle 4.

Zusammensetzung der Lösung zu Anfang in g-Äquiv. pro Liter	Volum der angewandten Lösung in ccm	Volum der zugesetzten Bleinitratlösung in ccm	Menge *Jodnatrium* in der Lösung zu Ende		$\frac{(NaJ)^2}{Na_2SO_4}$ zu Ende
			Berechnet	Beobachtet	
NaJ 0·2706	50	10	1·9285	1·9270	0·8706
Na_2SO_4 0·0316	„	20	1·8285	1·8280	0·6715
	„	30	1·7285	1·7270	0·5246
	„	40	1·6285	1·6330	0·4167
NaJ 0·1634	100	10	2·350	2·347	0·3531
Na_2SO_4 0·1265	„	20	2·250	2·256	0·2967
	„	30	2·150	2·144	0·2501
NaJ 0·1140	100	50	1·208	1·595	0·2230
Na_2SO_4 0·09035	50	30	0·554	0·7924	0·2241
	„	40	0·454	0·783	0·2355
	„	50	0·354	0·7539	0·2336

In obiger Tabelle sind in der 4. und 5. Spalte die nach der zugesetzten Menge Bleilösung berechneten Mengen Natriumjodid, die noch in den Lösungen sein sollten, falls nur Bleijodid ausgefällt wurde, und die beobachteten vorhandenen Mengen desselben. Eine Übereinstimmung der Zahlen in diesen beiden Spalten zeigt also, dass der Niederschlag nur aus Bleijodid besteht, und eine Nichtübereinstimmung, dass der Niederschlag teilweise auch Bleisulfat enthält. In der letzten Spalte ist das Verhältnis des Quadrats der Jodidkonzentration zu der Konzentration des Sulfats nach eingetretenem Gleichgewicht gegeben, und es ist daraus zu ersehen, dass dieses Verhältnis mit zunehmenden Bleimengen kleiner wird und sich dem Gleichgewichtsverhältnis nähert, bis zuletzt, wo auch Bleisulfat in dem Niederschlag auftritt, und das Verhältnis konstant bleibt, und zwar ist dieses Verhältnis fast gleich dem Gleich-

gewichtsverhältnis. Wenn wir in den vier letzten Fällen die Dissociation in Berechnung ziehen, erhalten wir die Werte 0·2500, 0·2512, 0·2630, 0·2612. Da diese Lösungen ungefähr $^1/_{15}$- bis $^1/_{20}$-normal in Bezug auf Jodnatrium waren, sind diese Zahlen etwas niedriger als die Gleichgewichtskonstante. Diese Fällungsversuche sind ja mit grösseren Fehlern behaftet als die Gleichgewichtsbestimmungen, da die analytischen Fehler sich um ungefähr das Zehnfache in dem Endresultat vergrössern, und ausserdem kommt noch der Fehler beim Zusetzen des Ausfällungsmittels hinzu. Ob Absorptionserscheinungen irgend eine beträchtliche Rolle spielen, lässt sich nicht bestimmt sagen.

Auf dieselbe Weise fand ich, dass, wenn Bleinitrat zu gemischten Lösungen von Natriumjodid und Natriumsulfat, in welchen das Verhältnis der Ionenkonzentrationen kleiner war als das Gleichgewichtsverhältnis, zugesetzt wurde, nur Bleisulfat ausgefällt wurde, bis das Gleichgewichtsverhältnis erreicht war, und dann wieder beide schwer löslichen Salze sich ausschieden. Die Resultate dieser Versuche gebe ich in Tabelle 5 wieder. Die hier angewandte Bleinitratlösung enthielt nunmehr 5·817 g Bleinitrat in 250 ccm, oder 10 ccm der Lösung entsprachen 0·1 g Natriumsulfat.

Tabelle 5.

Zusammensetzung der Lösung zu Anfang in g-Äquiv. pro Liter	Volum der angewandten Lösung in ccm	Volum der zugesetzten Bleinitratlösung in ccm	Menge *Jodnatrium* in der Lösung (auf 100 ccm bezogen)		$\frac{(NaJ)^2}{Na_2SO_4}$
			Anfang	Ende	zu Ende
NaJ 0·1494	100	20	2·242	2·250	0·1499
Na_2SO_4 0·2786	„	30	„	2·235	0·1447
	50	25	„	2·232	0·1419
	„	30	„	2·235	0·1431
	„	40	„	2·230	9·1480
	„	50	„	2·230	0·1604
NaJ 0·09228	50	10	1·383	1·376	0·1305
Na_2SO_4 0·1356	„	20	„	1·376	0·1517
NaJ 0·1494	50	30	2·242	2·184	0·2115
Na_2SO_4 0·2060	„	40	„	2·133	0·2235
	„	50	„	2·025	0·2288

Aus obiger Tabelle sieht man, dass hier, solange das Verhältnis der Ionenkonzentrationen in der Lösung (zu Ende) kleiner ist als das Gleichgewichtsverhältnis, nur Bleisulfat ausgefällt wird (Übereinstimmung der Zahlen in Spalten 4 und 5) und das Verhältnis dem Gleichgewichtsverhältnis fast gleich wird, sobald Bleijodid auch ausfällt (Nichtübereinstimmung der Zahlen in Spalten 4 und 5). Die drei

letzten Lösungen waren $^1/_{13}$- bis $^1/_{15}$-norm. in Bezug auf Natriumjodid, und wenn wir die Dissociation berücksichtigen, erhalten wir die Werte 0·2383, 0·2510, 0·2452 für die Gleichgewichtskonstante, ein Wert, der auch etwas zu klein ist.

In der obigen Tabelle sieht man auch, dass die Zahlen nicht ganz denjenigen Verlauf zeigen, welchen man hätte vielleicht erwarten können. Durch zunehmenden Zusatz von Bleinitrat bleibt das Verhältnis des Quadrats der Jodidkonzentration zu der Sulfatkonzentration zuerst konstant, während man hätte erwarten können, dass dieses Verhältnis grösser werden würde. Dieses Verhältnis lässt sich aber ganz leicht erklären. Das Verhältnis $\frac{(NaJ)^2}{Na_2SO_4}$ enthält im Zähler eine Konzentration, erhoben zur zweiten Potenz. Der Wert dieses Verhältnisses wird deshalb durch Verdünnung kleiner werden. Das ist nun, was in dem vorliegenden Fall geschieht. Die durch Verdünnung mit der Bleilösung verursachte Verkleinerung übertrifft die durch die Ausscheidung von Bleisulfat hervorgebrachte Vergrösserung des Verhältnisses. Wir könnten sogar durch passende Verdünnung der Bleinitratlösung die Sache so einrichten, dass überhaupt nur Bleisulfat ausgefällt wird, indem wir durch die Verdünnung dafür Sorge tragen, dass der Wert des Gleichgewichtsverhältnisses nicht erreicht wird. Das Löslichkeitsprodukt von Bleisulfat wird die Grenze der Fällbarkeit bilden.

Dies ist ja ein Fall des allgemeinen Satzes, dass wenn eine Reaktion mit einer Änderung der Molekülzahl verbunden ist, und wir komprimieren das System, die Reaktion in dem Sinne verläuft, dass die Molekülzahl sich verkleinert, und wenn wir das System ausdehnen, die Reaktion im umgekehrten Sinne verläuft.

Um nun dieses Verhalten experimentell nachzuweisen, stellte ich eine „Gleichgewichtslösung" her, also eine Lösung, aus welcher beide schwerlöslichen Salze gleichzeitig ausgefällt werden, und verdünnte sie auf ca. das dreifache Volum; zu einer Portion dieser verdünnten Lösung setzte ich Bleinitrat hinzu und erhielt nun nur noch einen weissen Niederschlag von Bleisulfat. Für die Praxis haben wir dann die Regel: Wenn möglichst viel Bleisulfat ausgefällt werden soll, verdünne man die Lösung; wenn möglichst viel Bleijodid ausgefällt werden soll, konzentriere man sie.

Bei diesen Versuchen habe ich es unterlassen, die Dissociation zu berücksichtigen, weil, wie aus den Bestimmungen des Gleichgewichts hervorgeht, die Verhältnisse $\frac{(NaJ)^2}{Na_2SO_4}$ und $\frac{\alpha_1^2(NaJ)^2}{\alpha_2 Na_2SO_4}$ hier nicht allzu sehr voneinander abweichen.

3. Ausscheidungsgeschwindigkeit der Niederschläge Bleijodid und Bleisulfat.

Bei den eben diskutierten Versuchen, wo Bleinitratlösung zu einer Lösung mit Überschuss an Sulfat hinzugesetzt wurde, stiess ich auf eine auf den ersten Blick merkwürdige Erscheinung. Ich fand nämlich, dass beim Eintragen der Bleilösung in die gemischte Lösung der Natriumsalze Bleijodid sich in allen Fällen zuerst bildete, welches sich dann in kürzerer oder längerer Zeit in Bleisulfat umsetzte. Diese Umwandlung dauerte in einigen Fällen nur einige Minuten oder Stunden, in anderen aber einige Tage.

Wenn wir nun nach dem Grund dieses Verhaltens fragen, so lässt sich folgendes sagen. Die erste Bedingung für die Entstehung eines Niederschlages ist das Vorhandensein einer grösseren Menge der Substanz als deren Löslichkeit entspricht, oder das Produkt der Ionen dieser Substanz in der Lösung muss grösser sein als das Löslichkeitsprodukt der Substanz. Die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes ist aber nicht die einzige Bedingung für die Bildung eines Niederschlags; es kann Übersättigung eintreten, und solange die Übersättigung noch im metastabilen Gebiet liegt, braucht, wenn keine Keime zugegen sind, keine Fällung zu erfolgen.

Für die verschiedenen Substanzen ist es zu erwarten, dass dieses Gebiet verschieden gross sein wird, dass also einige Substanzen sich leichter als andere übersättigen lassen werden, denn je grösser das metastabile Gebiet ist, um so leichter wird Übersättigung eintreten.

Das Problem der Auflösungsgeschwindigkeit, welches gewissermassen, das Gegenteil des Problems der Ausscheidungsgeschwindigkeit bildet, ist von Noyes und Whitney[1]) wenigstens in Angriff genommen worden, und es hat sich herausgestellt, dass die Auflösungsgeschwindigkeit (von Benzoësäure und Chlorblei) proportional ist dem Abstand der Lösung von dem Sättigungspunkt. In dem vorliegenden Falle aber gestaltet sich das Problem viel komplizierter, und meines Wissens sind bisher keine einschlägigen Versuche gemacht worden. Ich habe deshalb, um mir etwas Klarheit über die vorliegenden Verhältnisse zu verschaffen und womöglich eine Erklärung der vorübergehenden Ausscheidung von Bleijodid aus einer Lösung mit Überschuss an Sulfat zu finden, einige Versuche zu diesem Zweck angestellt.

Obwohl die Versuche keinen hohen Grad der Genauigkeit bean-

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 689 (1897).

spruchen dürfen und mehr als Orientierungsversuche anzusehen sind, glaube ich, dass sie doch immerhin einen Wert besitzen.

In einer Reihe von Versuchen suchte ich durch Leitfähigkeitsmessungen die zur halben Ausscheidung der einzelnen Bleisalze nötige Zeit zu bestimmen. Obwohl nun die Übereinstimmung bei diesen Messungen keine sehr glänzende war, scheint doch daraus hervorzugehen, dass die Ausscheidung von Bleijodid aus einer Lösung, in welcher das Produkt der Blei- und Jodionen gleich dem ca. vier- bis fünffachen Wert des Löslichkeitsproduktes von Bleijodid war, ebenso rasch vor sich ging als die Ausscheidung von Bleisulfat aus einer Lösung, in welcher das Produkt der Blei- und Sulfationen gleich dem ca. 18 fachen Wert des Löslichkeitsproduktes von Bleisulfat war.

Eine andere Methode, die ich benutzte, bestand darin, dass ich Lösungen von Natriumjodid, bez. Natriumsulfat in einem cylindrischen Gefäss mit einer Bleilösung mischte und einen Lichtstrahl durch die Flüssigkeit hindurchschickte. Ich suchte nun die Zeit zu bestimmen, wo eine Trübung oder, wie es bei Jodblei geschieht, eine Bildung von Krystallblättchen auftrat. Diese Methode kann auch keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen; es stellte sich aber heraus, dass eine viel grössere Überschreitung des Löslichkeitsproduktes bei Bleisulfat als bei Bleijodid nötig ist, um die Bildung eines Niederschlages hervorzurufen. Dass diese Verschiedenheit in der Ausscheidungsgeschwindigkeit von Bleijodid und Bleisulfat nur auf eine Verschiedenheit in der Grösse des metastabilen Gebietes zurückzuführen ist, kann aber nicht gesagt werden; es wird hier wohl auch ein reines Geschwindigkeitsphänomen eine Rolle spielen. Diese Verschiedenheit liefert uns aber eine Erklärung der auffallenden Ausscheidung des Bleijodids, denn auch in Lösungen, in welchen ein ziemlich grosser Überschuss an Sulfat vorhanden ist, kann die Ausscheidungsgeschwindigkeit des Bleijodids die des Bleisulfats übertreffen und daher zuerst Bleijodid ausfallen.

4. Bestimmung des Gleichgewichts auf elektromotorischem Wege.

Ausser durch die direkte analytische Methode lässt sich die Gleichgewichtskonstante auf die Weise berechnen, dass wir die maximale Arbeit bestimmen, welche der chemische Prozess zu leisten im stande ist. Dies lässt sich nun in sehr einfacher Weise durch Messung der elektromotorischen Kraft einer passend aufgebauten galvanischen Kette ausführen. Diese Methode zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten

ist von v. Helmholtz[1]) und van't Hoff[2]) eingeführt und in mehreren Fällen mit Erfolg angewandt worden[3]). Notwendig ist, dass die Reaktion solcher Beschaffenheit sei, dass sie sich zum Aufbau eines umkehrbaren Elementes eignet.

Die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung des Gleichgewichts einer chemischen Umsetzung deren Gleichgewicht sich auch chemisch-analytisch ermitteln liess, ist vor einigen Jahren von Knüpffer[4]) an der Reaktion zwischen Chlorkalium und Rhodanthallium studiert worden, und die befriedigendste Übereinstimmung zwischen den auf diesen beiden Wegen ermittelten Werten der Gleichgewichtskonstanten gefunden.

Dieselbe Methode habe ich nun auch zur Bestätigung der analytisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten in der Reaktion zwischen Bleisulfat und Natriumjodid, bez. zwischen Bleijodid und Natriumsulfat, benutzt und eine gute Übereinstimmung zwischen den elektromotorisch und den analytisch bestimmten Werten erhalten.

Wenn wir die umkehrbare Kette aufbauen:

$$Pb \mid PbJ_2 — NaJ \mid Na_2SO_4 — PbSO_4 \mid Pb,$$

so ist nach der osmotischen Theorie des galvanischen Elements[5]) die in maximo zu gewinnende Arbeit $A = RT \ln \frac{k}{a}$, wo k das Verhältnis $\frac{(\text{Jodionen})^2}{\text{Sulfationen}}$ im Gleichgewicht und a dieses Verhältnis bei den angewandten Lösungen bedeuten. Die elektrische Energie ist gleich $2F\pi$, wo $F = 96540$ Coul. und π die elektromotorische Kraft ist. Folglich ist $2F\pi = RT \ln \frac{k}{a}$, oder $\pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k}{a}$. Rechnen wir dies für die Temperatur 25° unter Einführung des dekadischen Logarithmus aus, so erhalten wir:

---

[1]) Gesammelte Abhandlungen II. 958; III, 92.

[2]) Lois de d'équilibre chimique S. 50. — Ostwalds Klassiker Nr. 110. S. 74. — Nernst, Lehrbuch (2. Aufl.) 659.

[3]) Vgl. Ostwald, Diese Zeitschrift **11,** 521 (1893); **15,** 399(1894). — Tammann und Nernst, Diese Zeitschr. **9,** 1 (1892). — Neumann, Diese Zeitschr. **14,** 193 (1894). — Goodwin, Diese Zeitschr. **13,** 577 (1898). — Ogg, Diese Zeitschr. **27,** 285 (1898). — Knüpffer, Diese Zeitschr. **24,** 255 (1897). — Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie **2,** 389. — Cohen, Diese Zeitschr. **14,** 53. 535 (1897). — Luther, Diese Zeitschr. **19,** 529 (1896). — Bucherer, Elektrochem. Zeitschrift **3,** 29. — Danneel, Diese Zeitschr. **33,** 415 (1900). — Rothmund, Diese Zeitschr. **31,** 69 (1899).

[4]) Diese Zeitschr. **24,** 255 (1897).

[5]) Siehe van't Hoff, Lois de l'équilibre chimique S 50. — Ostwalds Klassiker Nr. 110. — Nernst, Lehrbuch (2. Aufl.) 659. — Knüpffer, loc. cit.

$$\pi = 0{\cdot}02953 \log \frac{k}{a}.$$

Da wir nun a kennen und π bestimmen können, so können wir k, die Gleichgewichtskonstante, berechnen.

Ausführung der Messungen. Als Elektroden probierte ich amalgamierte Bleistreifen, verdünntes Bleiamalgam und gesättigtes Bleiamalgam. Das Blei wurde aus einer Bleiacetatlösung zwischen Bleiplatten elektrolytisch abgeschieden[1]) und dann unter Cyankalium geschmolzen. Das verdünnte Amalgam wurde auch elektrolytisch dargestellt[2]) und war ein- bis zweiprozentig. Bei den Messungen war das Amalgam in derselben Kette von gleichem Gehalt auf beiden Seiten. Das gesättigte Amalgam stellte ich einfach durch Auflösen von Blei in Quecksilber her und trug dafür Sorge, dass festes Blei stets im Amalgam vorhanden war.

Bei den Messungen ergaben die aus amalgamiertem Blei bestehenden Elektroden ziemlich inkonstante Zahlen, ein Verhalten, das auch von anderen[3]) bei den Bleielektroden beobachtet worden ist. Mit dem verdünnten und gesättigten Amalgam bekam ich konstante und gleiche Werte, und obwohl die ersten Messungen mit verdünntem Amalgam ausgeführt wurden, zog ich es bei den späteren Messungen vor, wegen der Sicherheit, dass auf beiden Seiten der Kette das Amalgam von gleichem Gehalt ist, das gesättigte Amalgam zu verwenden.

Zum Aufbau des Elements bediente ich mich eines Gefässes, wie es in Fig. 2 abgebildet ist. Das Gefäss bestand aus zwei 6—7 cm langen und $1^1/_2$ cm weiten Röhren, die mittels Kapillaren von ca. 1 mm Lichtweite mit einer kleineren Röhre verbunden waren. Die Verbindungskapillaren waren in der Mitte gebogen, um eine Mischung der Lösungen durch Konvektion oder Diffusion möglichst zu verhindern. Um das Verdunsten der Lösungen zu verhindern, wurden die Röhren durch Gummipfropfen geschlossen.

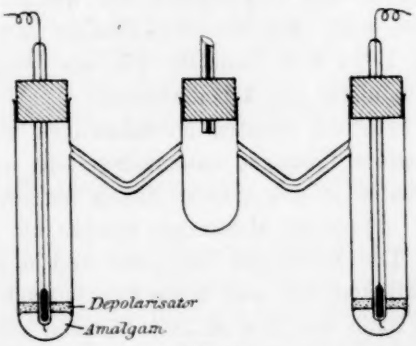


Fig. 2.

[1]) Neumann, Diese Zeitschr. **14**, 212 (1894).
[2]) Goodwin, Diese Zeitschr. **13**, 596 (1894).
[3]) Fernau, Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 32.

Um das Gefäss zu füllen, verfährt man am besten folgendermassen. In die eine Seitenröhre wird das als Elektrode dienende Bleiamalgam eingebracht und darüber der Depolarisator Bleijodid, resp. Bleisulfat geschichtet. Die Röhre wird alsdann mit einer mit dem entsprechenden Depolarisator gesättigten Lösung von Jodnatrium, resp. Natriumsulfat gefüllt. Durch Einschiebung des Gummipfropfens, durch welchen ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht, um die Leitung von den Elektroden zu vermitteln, hindurchgeht, wird die überschüssige Flüssigkeit in die Mittelröhre getrieben. Hält man nun das Gefäss so, dass die herübergeflossene Flüssigkeit die Mündung der Verbindungskapillare bedeckt, so wird diese Kapillare durch das Nachgeben des Gummipfropfens und das dadurch verursachte Zurücksaugen vollständig ausgefüllt. Das Gefäss kann jetzt aufrecht gestellt werden, ohne dass die Flüssigkeit aus der Kapillare herausfliesst. Nachdem beide Seitenröhren mit der Lösung beschickt sind, wird die Mittelröhre mit der Verbindungsflüssigkeit — einer Lösung von Kaliumnitrat — gefüllt und mittels eines Gummipfropfens, durch welchen eine Kapillare geht, geschlossen. Diese Kapillare dient dazu, die überschüssige Flüssigkeit herausfliessen zu lassen und dann das Verdunsten zu verringern.

Dieses Gefäss bewährte sich bei den Messungen sehr gut, war bequem zu handhaben und liess auch noch nach mehrtägigem Stehenlassen konstante Werte erzielen.

Die Messungen geschahen nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode. Als Nullinstrument diente ein Kapillarelektrometer, bei welchem eine Genauigkeit von weniger als ein Millivolt leicht zu erzielen war. Ein Weston-Element mit einer elektromotorischen Kraft von 1·019 Volt benutzte ich als Vergleichselement und einen Bleiakkumulator als Arbeitselement.

Für die meisten Bestimmungen wurden zwei gleiche Ketten mit denselben Lösungen zusammengestellt und nebeneinander gemessen. Sie stimmten in den meisten Fällen bis auf ein Millivolt miteinander überein. Sämtliche Messungen wurden bei 25° ausgeführt.

Die Messungen bei einer und derselben Kette erfolgten ungefähr 15 Minuten bis eine halbe Stunde nach Einstellen in den Thermostaten und dann von Zeit zu Zeit während einer Periode von 6—24 Stunden. Die Zahlen blieben die ganze Zeit sehr konstant.

Es wurden zuerst Ketten von dem Typus:

Pb—Amalgam | PbJ_2—NaJ | Na_2SO_4—$PbSO_4$ | Pb— Amalgam

gemessen. Ich fand aber, dass die aus den so gefundenen elektromotorischen Kräften berechneten Gleichgewichtskonstanten sehr verschieden

ausfielen, und zwar immer so, dass sie grösser waren als die analytisch bestimmte Konstante. Es lag hier also nahe, zu vermuten, dass der Grund dieser Nichtübereinstimmung im Vorhandensein eines beträchtlichen Potentialsprunges an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten zu finden sei. Wie gross diese Potentialdifferenz sein würde, liess sich nicht vorausberechnen, da die Plancksche Formel[1]) nur für binäre Elektrolyten Gültigkeit besitzt, und es noch niemand gelungen ist, die Potentialdifferenz an der Grenzfläche von Elektrolyten, die Ionen verschiedener Valenz enthalten, zu berechnen[2]). Ich sah mich deshalb auf die Messung der einzelnen elektromotorischen Kräfte *Pb*—Amalgam | PbJ_2—*NaJ* | und *Pb*—Amalgam | $PbSO_4$—Na_2SO_4, angewiesen.

Die Messungen geschahen meistenteils gegen eine normale Quecksilber-Kalomelelektrode unter Anwendung einer Normallösung von Chlorkalium, da Tower[3]) nachgewiesen hat, dass normales Chlorkalium die Tendenz hat, die Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten zu vermindern. Da Richards[4]) aber gezeigt hat, dass die „Dezinormalelektrode" gleichförmiger in ihrem Verhalten als die normale ist, führte ich einige Messungen der elektromotorischen Kräfte auch gegen eine Elektrode mit Dezinormalchlorkalium aus, erhielt aber keine von den anderen erheblich verschiedenen Werte.

Bei diesen Messungen wurden immer zwei gleiche Bleielektroden nebeneinander gegen eine Normalelektrode gemessen. Die Verbindung zwischen Normal- und Bleielektroden bildete ein —<-Rohr, von dem zwei Schenkel in die Lösung der Bleielektroden und der dritte in die Lösung der Normalelektrode tauchten. Dieses Rohr wurde teilweise mit Chlorkaliumlösung, teilweise mit der Lösung der Bleielektroden gefüllt und konnte durch einen Hahn, welcher auch während der Ausführung der Messungen nicht geöffnet zu werden braucht, verschlossen werden. Um Verdunstung zu verhindern, wurden alle Elektrodenröhren durch Korke geschlossen.

In Tabelle 6 sind die Werte dieser einzelnen Potentialsprünge wiedergegeben.

Die Messungen 1—4 geschahen gegen eine Normalelektrode mit normalem Chlorkalium, 5 und 6 gegen eine Normalelektrode mit dezinormalem Chlorkalium. Die elektromotorische Kraft der Bleielektrode wurde durch Abzug der elektromotorischen Kraft der Kette erhalten,

[1]) Wied. Ann. **40**, 561. — Vergl. Negbaur, Ebenda **44**, 737.
[2]) Lovén, Diese Zeitschr. **20**, 593 (1896).
[3]) Diese Zeitschr. **20**, 198 (1896).
[4]) Diese Zeitschr. **24**, 39 (1897).

Tabelle 6.

Nr.	Elektrode	E. M. K. der Elektrode in Volt
1.	$Pb[PbJ_2 - {}^1/_{10}$-norm. $NaJ]$	+ 0·014
2.	$Pb[PbJ_2 - {}^1/_{20}$-norm. $NaJ]$	— 0·004
3.	$Pb[PbSO_4 - {}^1/_5$ -norm. $Na_2SO_4]$	+ 0·024
4.	$Pb[PbSO_4 - {}^1/_{10}$-norm. $Na_2SO_4]$	+ 0·016
5.	$Pb[PbJ_2 - {}^1/_{100}$-norm. $NaJ]$	— 0·044
6.	$Pb[PbSO_4 - {}^1/_5$ -norm. $Na_2SO_4]$	+ 0·025

und zwar unter Benutzung des Wertes 0·560 Volt für die Elektrode mit einer Normallösung von Chlorkalium und 0·616 Volt [1]) für die „Dezinormalelektrode". In den Fällen, wo der Elektrolyt positiv gegen das Metall ist, sind die elektromotorischen Kräfte positiv gerechnet; wo der Elektrolyt negativ gegen das Metall ist, sind sie negativ gerechnet.

Um den Wert der Gleichgewichtskonstanten aus den Werten der einzelnen Potentialdifferenzen berechnen zu können, habe ich die Werte der Jodbleielektroden mit den Werten der Bleisulfatelektroden auf verschiedene Weise kombiniert, woraus sich die Potentialdifferenz der Kette $Pb \mid PbJ_2 — NaJ \mid Na_2SO_4 — PbSO_4 \mid Pb$ für verschieden konzentrierte Lösungen der Natriumsalze ergiebt. Ich habe aber nur die gegen eine Normalchlorkaliumelektrode bestimmten Werte untereinander kombiniert und gleichfalls die gegen eine Dezinormalchlorkaliumlösung gefundenen untereinander.

In Tabelle 7 stehen die so berechneten Werte für die Bleijodid-Bleisulfatketten und die daraus berechneten Werte der Gleichgewichtskonstanten. Wie ersichtlich, stimmen diese Werte mit den analytisch gefundenen genügend überein.

Tabelle 7.

Elektroden miteinander kombiniert	E. M. K. der Kombination	Gleichgewichtskonstante
1 — 3	0·010	0·24
1 — 4	0·002	0·25
2 — 3	0·028	0·26
2 — 4	0·020	0·26
5 — 6	0·069	0·28

Bei jeder dieser Kombinationen würde der Strom in der Kette von Bleisulfat nach Bleijodid fliessen. Bei diesen Ketten macht ein Unterschied von 1 Millivolt in dem Werte der elektromotorischen Kraft einen Unterschied von ca. 8 % in dem Wert der Gleichgewichtskonstanten.

[1]) Calame, Diese Zeitschr. **27**, 417 (1898).

Wenn wir den Wert der Gleichgewichtskonstanten kennen, so können wir, wenn wir mit Lösungen von bestimmter Konzentration arbeiten, den Wert von a in unsere Formel einsetzen und daraus die elektromotorische Kraft berechnen. Dies habe ich nun für die vier ersten Ketten gethan (Tabelle 7) und die so erhaltenen Werte der elektromotorischen Kraft in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

a	$\pi_{\text{berechnet}}$	$\pi_{\text{beobachtet}}$
0·1103	0·0105	0·010
0·2060	0·0025	0·002
0·02942	0·0274	0·028
0·05496	0·0194	0·020

Da die hier angewandten Lösungen $^1/_5$- und $^1/_{10}$-norm. waren, habe ich den Wert 0·25 für den Wert von k angenommen (siehe Tab. 3 a). Wie ersichtlich, stimmen die berechneten und die beobachteten Werte der elektromotorischen Kraft sehr gut miteinander überein. Da bei der letzten Kette die Konzentrationen der Lösungen in ein anderes Gebiet gehören, als die zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten angewandten, ist es unsicher, welcher Wert von k in diesem Fall angenommen werden muss.

D. Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Reaktion zwischen Bleisulfat und Natriumjodid und die zwischen Bleijodid und Natriumsulfat sind umkehrbar, und der Wert der Gleichgewichtskonstanten $\frac{C^2_{\text{Jodionen}}}{C_{\text{Sulfationen}}} = K$ liegt bei 25° zwischen 0·25 und 0·30.

2. Eine Trennung zweier Salze durch fraktionierte Fällung kann nur bis zu einem Punkte, der durch die Gleichgewichtskonstante bestimmt ist, ausgeführt werden.

3. Aus einer gemischten Lösung von Natriumjodid und Natriumsulfat kann durch Zusatz eines löslichen Bleisalzes unter Umständen nur das leichter lösliche Bleijodid ausgefällt werden, nämlich in den Fällen, wo das Verhältnis des Quadrats der Jodionenkonzentration zu der Konzentration der Sulfationen in der Lösung grösser ist als die Gleichgewichtskonstante. Ist dieses Verhältnis gleich der Gleichgewichtskonstanten geworden, fällt Bleisulfat sowohl wie Bleijodid aus der Lösung heraus, und das Verhältnis $\frac{[J]^2}{[SO_4]}$ bleibt konstant. Das Gleiche gilt für Bleisulfat, wenn das Verhältnis der Ionenkonzentrationen kleiner ist als die Gleichgewichtskonstante.

4. Aus einigen Versuchen geht hervor, dass die Ausscheidungsgeschwindigkeit von Bleijodid grösser ist als die von Bleisulfat.

5. Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion zwischen Bleisulfat- und Natriumjodid kann auch auf elektromotorischem Wege bestimmt werden. Die so gefundenen Werte stimmen mit den analytisch bestimmten überein.

An dieser Stelle erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Ostwald, für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine freundliche Unterstützung während der Ausführung derselben wärmsten Dank auszusprechen. Herrn Dr. G. Bredig und Herrn Privatdozenten Dr. R. Luther bin ich gleichfalls für ihre stets bereitwilligst erteilten Ratschläge zu grossem Dank verpflichtet.

Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre.

Von

H. W. Bakhuis Roozeboom.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Einleitung.

Die Frage, wie Eisen und Kohle auf einander wirken, ist nicht allein von ausserordentlicher Bedeutung für die Eisen- und Stahlindustrie, sondern zugleich von hohem wissenschaftlichen Wert. In den letzten Jahrzehnten haben sich die Arbeiten darüber fast bis ins Unendliche vermehrt, und doch war es vor kurzem nicht viel mehr als ein Chaos.

Erst seit drei Jahren ist die Frage, dank der Anwendung neuer wissenschaftlicher Grundlagen, in ein neues Stadium getreten.

Noch im Jahre 1896 konnte Freiherr von Jüptner seine Übersicht [1]) über die Kohlenstoffformen im Eisen schliessen mit den Worten: „Es erscheint ungemein schwierig, die angeführten zahlreichen Thatsachen untereinander zu vereinigen und so ein klares Bild über das verschiedenartige Auftreten des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl zu erlangen. Völlige Aufklärung ist wohl erst von schwierigen künftigen, möglichst systematisch durchgeführten Untersuchungen zu erwarten, und jenes Bild, das wir heute darüber entwerfen können, ist grossen-, ja grösstenteils hypothetisch."

Dieser Ausspruch war fast noch zu günstig, aber er wurde glücklicherweise eben geschrieben, als der Wendepunkt da war.

Am 15. Januar 1897 erschien die meisterhafte Abhandlung Le Chateliers [2]): „L'état actuel des théories de la trempe de l'acier," welche mehr gab, als der Titel versprach. In Wirklichkeit enthält dieselbe einen Entwurf für eine Erklärung allen Geschehens in den festen Legierungen von Eisen und Kohle, dessen Grundgedanke ist, dass diese Legierungen zum Teil als feste Lösungen betrachtet werden müssen, und dass sich daraus bei Temperaturerniedrigung ebensowohl wie aus

[1]) Chemisch-technische Vorträge **1**, 453.

[2]) Revue générale des Sciences, S. 11.

flüssigen Lösungen Elemente oder Verbindungen ausscheiden können, oder deren zwei zu gleicher Zeit.

Weiter indiziert er dann, wie diese Umwandlungen verknüpft sein müssen mit den allotropen Umwandlungen im Eisen selbst, deren Existenz Osmond schon lange verfochten hatte.

Beinahe zur selben Zeit erschien: „Fourth Report to the Alloys Research Committee" von Prof. Roberts-Austen[1]). In der Diskussion teilt er die vorläufigen Resultate mit über Versuche mit kohlenstoffhaltigem Eisen, wobei er sich zur Erklärung der Erscheinungen ganz auf den Standpunkt Le Chateliers stellt und dessen Betrachtungen in einigen Hinsichten bereits etwas genauer ausarbeitet an der Hand einer graphischen Darstellung[2]), worin sowohl die Erstarrungs- wie die Umwandlungserscheinungen der festen Massen zum Ausdruck gebracht sind.

Wir haben hier also den ersten Versuch, ein Totalbild des Verhaltens der Eisen-Kohle-Legierungen zu geben.

Das Jahr 1898 bringt zwei Abhandlungen von Baron von Jüptner: „Beiträge zur Lösungstheorie von Eisen und Stahl." In der ersten[3]) wendet er die Gesetze der verdünnten Lösungen sowohl auf die Abscheidung der festen Körper aus der geschmolzenen Legierung als auch auf die Abscheidung von Eisen und Carbid aus der festen Lösung an und versucht, damit die Molekulargrösse des Kohlenstoffs in diesen Zuständen zu berechnen.

Auch dieser Verfasser hat sich also zur Lösungstheorie gewandt, um die verwickelten Erscheinungen zu beleuchten. Für seine Berechnungen benutzte er zuerst ältere Daten; nachdem er Kenntnis genommen hatte vom erwähnten „Fourth Report" von Roberts-Austen, hat er in der zweiten Abhandlung[4]) dessen Daten seinen Berechnungen zu Grunde gelegt. Doch kommen in beiden mehrere willkürliche Annahmen vor, wodurch der Wert seiner Resultate sehr beeinträchtigt wird.

Die erste Arbeit enthält ausserdem eine „Allgemeine Übersicht des Verhaltens von Eisenlegierungen", wobei Jüptner von der vollkommenen Analogie dieser Legierungen, flüssig oder fest, mit Salzlösungen ausgeht.

Anknüpfend an meine Untersuchungen über die Systeme aus Eisenchlorid und Wasser[5]) verdeutlicht er, in welcher Weise die genaue

[1]) Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 4. Februar 1897, S. 70 und 90.

[2]) loc. cit. Tafel XI.

[3]) Stahl und Eisen 1898, Nr. 11, 12 und 13.

[4]) Stahl und Eisen 1898, Nr. 22. [5]) Diese Zeitschr. **10**, 477 (1892).

Feststellung der Ausscheidungen, welche bei unterschiedenen Temperaturen und Konzentrationen stattfinden können, instandsetzt, die Bedingungen zu bestimmen, unter welchen die verschiedenen möglichen Bestandteile stabil sind.

Auf diese Weise versucht auch er ein Bild zu entwerfen[1]) sowohl von der Erstarrung der flüssigen Legierungen als vom Auftreten und Verschwinden jedes mikroskopisch bestimmten Gemengteiles in den festen Legierungen.

In diesen Betrachtungen geht er also viel weiter als Roberts-Austen; doch ist das von ihm entworfene, sehr detaillierte Bild sehr unsicher, weil er über die genaueren Daten des letzteren noch nicht verfügte, und überdies sehr unklar, weil die Übertragung der Gesetze für die Ausscheidungen aus flüssigen Lösungen auf solche aus festen, wie wir sehen werden, doch nicht so ganz einfach ist und zur Zeit der Erscheinung seiner Abhandlung noch niemals entwickelt war.

Die letzte und wichtigste Arbeit ist aber im vorigen Jahre erschienen: „Fifth Report to the Alloys Research Committee" von Sir Roberts-Austen[2]). Es ist gänzlich der Stahlfrage gewidmet und bildet die umfassendste und genaueste Untersuchung, welche bis jetzt erschienen ist. Die Versuche wurden mit möglichst reinem Material angestellt; die Methoden bestanden einerseits in der mikrographischen Untersuchung der auf verschiedenem Wege abgekühlten Eisen-Kohle-Legierungen, andererseits in der Bestimmung der Abkühlungskurven dieser Legierungen.

Mittels einer äusserst sinnreichen und empfindlichen Methode wurden die Temperaturveränderungen eines Thermoelements, welches sich in der langsam abkühlenden Masse befand, registriert und so für Legierungen verschiedener Kohlenstoffgehalte die Temperatur bestimmt, wo die stattfindende Wärmeentbindung die Erstarrung des flüssigen oder irgend eine Umwandlung in der festen Legierung ankündigte.

Dann diskutieren Roberts-Austen und Stansfield die Resultate beider Methoden vom Standpunkte der Lösungstheorie, um womöglich ebenso wie Jüptner zu einer Generalübersicht der Existenzbedingungen der unterschiedenen Gemengteile zu kommen.

Ihr Resultat ist viel befriedigender als das seinige, sowohl wegen der grösseren Ausdehnung und Sicherheit des Zahlenmaterials als auch deswegen, dass sie sich meist von einer Darstellung derjenigen Besonderheiten enthalten, die noch nicht genügend bekannt sind.

[1]) Stahl und Eisen 1898, Nr. 13.

[2]) Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 9. Febr. 1899.

Mr. Stansfield hat etwas später die allgemeinen Resultate noch einmal zusammenfassend beschrieben[1]).

Wenn ich mich jetzt mit dieser wichtigen Frage einlassen will, so geschieht das aus dem Grunde, weil ich mich mit der Frage nach den möglichen Umwandlungen in festen Stoffen in der letzten Zeit vielfach beschäftigt habe. Der mögliche Verlauf solcher Umwandlungen bei allerlei Konzentrationen, wie er sich aus der Phasenlehre hat entwickeln lassen und in einer Reihe Arbeiten von mir und meinen Schülern[2]) niedergelegt ist, hat zu ganz neuen Einsichten geführt.

Es ist daher möglich, die Ansichten Roberts-Austens zu vervollständigen, hier und da zu berichtigen oder anders zu beleuchten, wodurch neue Untersuchungen gebahnt werden können, welche Antwort auf die vielen noch offenen Fragen zu geben vermögen.

Zu gleicher Zeit erblicke ich in dieser Behandlung eine willkommene Gelegenheit, dem Verständnis vieler Chemiker die ausserordentliche Bedeutung, welche die Phasenlehre auch für viele praktische Probleme hat, etwas näher zu rücken. Stehen wir doch in dieser Hinsicht erst am Anfang einer bedeutenden Umwälzung.

Die ganze neue Arbeitsrichtung, welche sich in Frankreich und England mit den Metalllegierungen beschäftigt, hat, bewusst oder unbewusst, kein anderes Ziel als dasjenige, dessen Erreichung erst die Phasenlehre möglich gemacht hat: nämlich die Existenzbedingungen (Konzentration, Temperatur, Druck u. s. w.) festzustellen für jede feste, flüssige (und eventuell auch gasförmige) Phase, welche sich aus zwei, oder mehr zu einander gebrachten Stoffen bilden können.

Ein solches Ziel schwebte auch Herrn v. Jüptner für das Eisen- und Kohlesystem vor Augen. Zur völligen Erreichung desselben wird aber noch eine lange Reihe Arbeiten nötig sein. Ist aber einmal das System Eisen—Kohle richtig verstanden, dann wird auch das Studium der Systeme mit anderen Stahl bildenden Elementen, wie Nickel, Mangan, Chrom, Wolfram, und der Einflüsse darauf von Elementen, wie Silicium, Bor, Schwefel, Phosphor, sehr erleichtert werden und mit grösserem Erfolg als bis jetzt unternommen werden können.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass sich hieraus für industrielle Zwecke mancher Fund von hohem Wert wird auslesen lassen. Hat nur einmal die Industrie verstanden, welchen Nutzen ihr auch auf diesem

[1]) Journ. Instit. Mech. Engin. 1899, 169.

[2]) Diese Zeitschr. **28**, 494 (1899); **30**, 385 und 430 (1899); **32**, 494 und 537 (1900).

Gebiete theoretische Studien bringen können, dann wird auch hier die fruchtbringende Wechselwirkung zwischen Wissenschaft und Praxis recht anfangen.

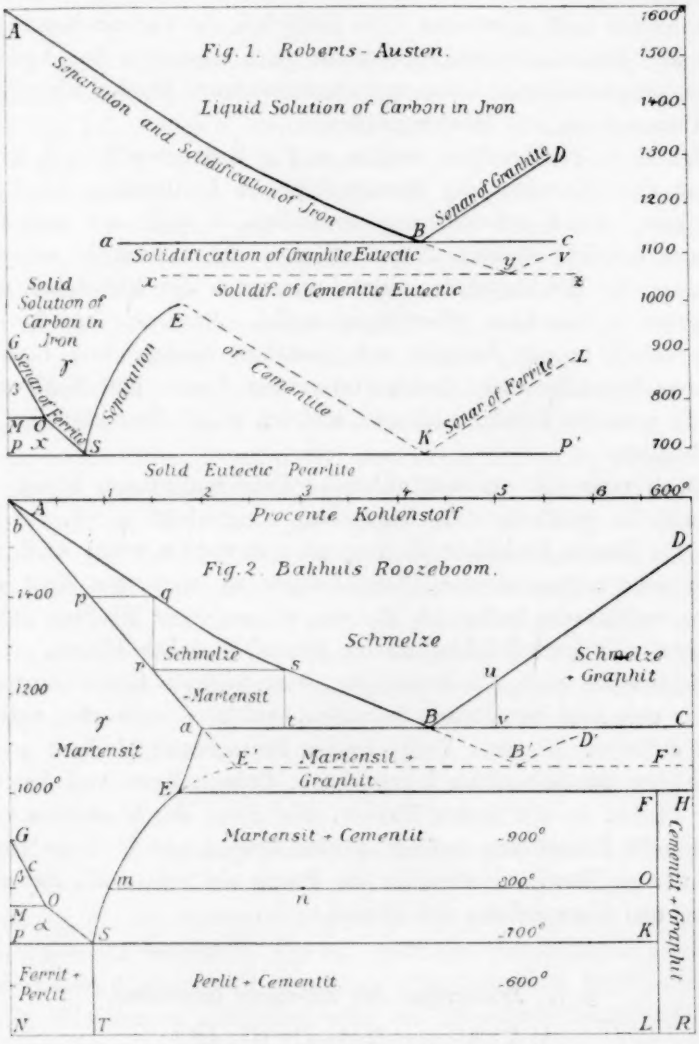


Fig. 1 und 2.

Die Beobachtungen, welche ich jetzt anstellen will, schliessen sich gänzlich an die Versuche Roberts-Austens an. Daher gebe ich in Figur 1 zuerst seine Kurven wieder. Darunter steht in Figur 2 die

Figur, wodurch ich die Sachlage ausdrücken möchte, die mir am wahrscheinlichsten dünkt. Ich bin dazu bereits am Ende von 1897 gekommen nach der Lektüre des Aufsatzes von Le Chatelier. Die Arbeit Jüptners war noch nicht erschienen und der vierte Bericht Roberts-Austens mir noch unbekannt. Das Bedürfnis, die Verhältnisse zwischen Eisen und Kohle zu verstehen, war für mich eigentlich der Anstoss zu meinen jüngsten theoretischen und experimentellen Studien über Bildung und Umwandlung von Mischkrystallen.

Ich teilte die Resultate, welche in Fig. 2 dargestellt sind, in einer Sitzung des „Natuurkundig Genootschap" zu Amsterdam, 18. Februar 1898 mit. Die Veröffentlichung unterblieb, 1. weil mir viele ältere Daten zu unsicher dünkten, 2. weil ich mich durch Versuche an anderen Systemen, die Mischkrystalle bilden, zuerst von der Richtigkeit meiner theoretischen Ansichten überzeugen wollte. Jetzt, wo letztere durch die Arbeiten meiner Schüler sich bestätigt fanden, und Roberts-Austens Versuche meine Interpretation der Eisen- und Kohleverhältnisse in mancher Hinsicht stützen, will ich meine Betrachtungen nicht zurückhalten.

Doch muss ich um wohlwollendes Entgegenkommen bitten, wenn hier und da vielleicht eine Darstellung eingeschlichen ist, die sofort durch die Herren Praktiker als irrig erkannt werden wird. Auch würde es mir sehr angenehm sein, Bemerkungen zu empfangen über solche Punkte, welche eine andere als die von mir gegebene Deutung zulassen, und über wichtigere Punkte, die ich übersehen haben könnte.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass folgende Betrachtungen nur die Art und Zahl der Phasen betreffen, welche einzeln oder nebeneinander auftreten können. Völlig ausser Betrachtung bleiben, weil die Phasenlehre darüber nichts lehren kann, Grösse, Form und Verteilung dieser Phasen in den festen Massen, wie diese durch thermische und mechanische Behandlung bedingt werden können und in vieler Hinsicht nicht weniger Gewicht haben für die Praxis als Art, Zahl, Zusammensetzung und Umwandlung der Phasen.

§ 1. Erstarrung der flüssigen Gemische.

1. Kohlenstoffgehalt 0—4.3 %.

Die Erstarrungspunkte sind bei einem Gehalte von 0 bis 5.5 % C durch die Kurven AB und BD angegeben. Diese Punkte stellen aber nur die Anfangspunkte der Erstarrung dar. Über die Endpunkte herrscht an der Seite der Kurve AB grosse Unsicherheit.

Es ist wohl ganz sicher, dass sich aus den Lösungen, die zur Kurve AB gehören, also mit 4·3 % als Maximum, nicht reines Eisen ausscheidet, sondern eine feste Lösung, die rasch gekühlt ohne Umwandlung bis zur gewöhnlichen Temperatur bestehen bleibt und Martensit genannt wird.

Über die Zusammensetzung dieser Mischkrystalle — denn die feste Lösung hat deutliche krystallinische Struktur — kommt bei Roberts-Austen gar keine Angabe vor, und seine Ansichten darüber, sowie diejenige Stansfields sind sehr unbestimmt. Die Sache wird auf einmal klar, wenn wir meine bereits an mehreren Beispielen erprobte Erstarrungstheorie für Mischkrystalle anwenden und eine zweite Kurve Aa (Fig. 2) ziehen, auf der jeder Punkt den Kohlegehalt der Martensitkrystalle angiebt, welche sich bei bestimmter Temperatur aus einer flüssigen Lösung abscheiden, deren Zusammensetzung durch einen auf der Kurve AB am Ende einer Horizontalline gelegenen Punkte gegeben ist.

So würden sich bei 1400° aus einer Lösung von der Zusammensetzung q Mischkrystalle von der Zusammensetzung p anfangen abzuscheiden. Nach einem Gesetze, das theoretisch fest steht und bis jetzt auch immer verwirklicht wurde, sind hier die Mischkrystalle also weniger reich an Kohle als die Schmelze, weil durch wachsenden Kohlegehalt der Schmelzpunkt stets mehr erniedrigt wird, solange sich Mischkrystalle ausscheiden. Daher muss nun auch die Erstarrung graduell sein, denn die erste Abscheidung reichert die Mutterlauge an Kohle an. Der Erstarrungspunkt sinkt, die späteren Mischkrystalle werden kohlereicher und, wenn sie sich rasch genug mit den erst abgeschiedenen umsetzen, ist zuletzt bei der Temperatur des Punktes r, vertikal unterhalb q gelegen, die Erstarrung vollendet und eine homogene Martensitmasse erhalten. Die letzten Mutterlaugenreste hatten also die Zusammensetzung des Punktes s.

Aus dieser Auffassung muss folgen, dass das Erstarrungsintervall qr mit wachsendem Kohlegehalt fortwährend grösser wird. Aus der Bestimmung des Erstarrungsintervalles konnte die Lage der Punkte der Kurve Aa sofort abgeleitet werden, und also die Zusammensetzungen der bei unterschiedenen Temperaturen sich bildenden Martensitmischkrystalle, ohne dass es nötig wäre, diese von ihrer Mutterlauge zu trennen und zu analysieren.

Die ausserordentlichen Schwierigkeiten, welchen man bei sehr hohen Temperaturen begegnet in der Bestimmung der Abkühlungskurven, hat Herr Roberts-Austen verhindert, diese bis jetzt zu vollbringen. Ich habe daher für die Kurve Aa nur eine gerade Linie angenommen, deren

Endpunkt ich wegen der Lage des Punktes E, der später besprochen wird, bei 2·0 % Kohlenstoffgehalt annehme.

Der Endpunkt a liegt auf derselben Temperaturlinie mit B, dem niedrigsten Erstarrungspunkt, den Roberts-Austen zu 1130° angiebt. Der Punkt B ist ein eutektischer Punkt, der entsteht durch das Zusammentreten der Kurve AB mit der Kurve BD, welche die Graphitabscheidung darstellt. Unterhalb 1130° erstarrt daher die Mutterlauge, welche durch Ausscheidung von Mischkrystallen bis 4·3 % C angereichert ist, zu einem Konglomerat von Mischkrystallen mit Graphit. Deshalb muss auch die Kurve Aa bei 1130° ein Ende nehmen. Wenn wir diesen Punkt bei 2·0 % C annehmen, findet daher auch die beschriebene graduelle Erstarrung zu homogenen Mischkrystallen nur statt mit Schmelzen von 0—2 % C.

Bei Schmelzen mit 2—4·3 % C erfolgt die Erstarrung in folgender Weise. Nehmen wir als Beispiel den Punkt s. Aus dieser Schmelze fangen an Mischkrystalle r sich abzuscheiden. Die Lösung ändert sich von s zu B, die Krystalle von r zu a, während die Temperatur auf 1130° sinkt. Die Abkühlung über das Intervall st wird also graduell verlaufen. Bei 1130° besteht die teilweise erstarrte Masse aus Mutterlauge B und Mischkrystalle a im Verhältnis $\frac{at}{Bt}$. Jetzt erstarrt bei weiterem Wärmeverlust erstere total zum Konglomerat von Graphit und neuen Mischkrystallen a, welche sich zu den bereits vorhandenen fügen. Während dieser Umwandlung steht nun aber die Temperatur fest.

Bei den Schmelzen zwischen 2·0 und 4·3 % C haben wir also zuerst eine kontinuierliche Erstarrung und darnach einen Stillstand der Temperatur. Mit zunehmendem C-Gehalt wird der erste Teil der Abkühlungsperiode stets kleiner, letzterer stets grösser. Im Punkte B ist die Temperatur während der ganzen Erstarrung konstant.

Man sollte also die genaue Lage des Punktes a aus dem Verschwinden der Wärmeentwickelung bei 1130° ableiten können. Herr Roberts-Austen hat für mehrere C-Gehalte die Wärmeentwickelung bei 1130° konstatiert — also auf der Linie aB. Nach seiner Figur sollte diese Linie sich bis etwa 1·2 % C ausdehnen. Er hat mir aber brieflich mitgeteilt, dass dieser Punkt fehlerhaft sein kann, und dass er die Grenze bei etwa 1·8 % C für wahrscheinlich erachtet. Es könnte aber der Haltepunkt bei 1130° doch noch bei zu niedrigen Konzentrationen gefunden werden. Wenn nämlich die successiv sich abscheidenden Mischkrystalle sich nicht schnell genug zu der Art transformieren, die jedesmal mit der stets sinkenden Temperatur übereinstimmt, dann besteht die

Möglichkeit, dass auch aus einer Schmelze mit weniger als 2·0 % *C* stets ein wenig Mutterlauge bis zu 1130° übrig bleibt, um dort zu erstarren[1]).

Die sehr hohen Temperaturen, bei denen hier die Erscheinungen verlaufen, machen eine schnelle Umwandlung plausibel, die ziemlich schnelle Abkühlung, welche notwendig stattfindet, kann umgekehrt Verzögerung bewirken. Aus den bis jetzt bei mir bearbeiteten Beispielen über Erstarrung von Mischkrystallen ziehe ich den Schluss, dass wohl immer einige Verzögerung anwesend sein wird. Ist dies der Fall, dann wird durch zukünftige Versuche die Lage der Kurve *Aa* nur mittels sehr langsamer Abkühlung festgestellt werden können.

2. Kohlenstoffgehalt über 4·3 %.

Aus den Schmelzen mit grösserem Kohlegehalt als 4·3 % setzt sich bei Abkühlung bis zu einer bestimmten Temperatur Graphit ab. Die Kurve *BD* (Fig. 1) ist bis zu 1300° und 5·5 % *C* bestimmt worden. Sie stellt wieder die Anfangserstarrungspunkte dar und zeigt, dass diese mit wachsendem Kohlegehalt stets steigen. Man kann das auch so ausdrücken, dass *BD* die Löslichkeitskurve von Graphit in Eisen darstellt. Nach Moissan sollte die Löslichkeit bei 3500° den Wert 40 % *C* erreichen; dies scheint anzudeuten, dass die Kurve *BD* bei höheren Konzentrationen weniger stark steigt, die Löslichkeitszunahme also wächst. Wenn Eisen und Kohle bei genügend hoher Temperatur sich in allen Verhältnissen im flüssigen Zustande mischen, sollte die Kurve *BD* bis zum Schmelzpunkt des Graphits durchlaufen.

Bei sinkender Temperatur setzt sich also aus den kohlereichen Schmelzen fortwährend Graphit ab. Ob dieser wirklich reiner Kohlenstoff ist oder auch noch etwas Eisen in fester Lösung enthält, hat durch die Analyse nicht entschieden werden können. Wohl sammelt sich dieser Graphit als „Gaarschaum" wegen des geringeren spezifischen Gewichtes an der Oberfläche, doch ist es natürlich unmöglich, ihn vollständig von der eisenreichen Mutterlauge zu trennen. Ebenso wäre es nicht ausgeschlossen, dass der Graphit, wenn auch eisenfrei, sich dennoch je nach der Temperatur und Konzentration in verschiedenen Modifikationen ausschied. Dies würde natürlich ergeben, dass es nicht eine kontinuierliche Kurve für die Löslichkeit des Graphits in Eisen gab, sondern dass die fortgesetzte Kurve *BD* aus mehreren Stücken bestünde, die jedesmal mit einem Knick ineinander übergingen.

[1]) Heycock und Neville haben ähnliches beobachtet bei den Aluminium-Gold-Legierungen: Trans. Roy. Soc. **194**, 230; dasselbe findet sich auch bei den Antimon-Zinn-Legierungen: Reinders, Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**.

Über alle diese Verhältnisse ist aber nichts mit Sicherheit aus dem jetzt zu Gebote stehenden Versuchsmaterial abzuleiten.

Die Graphitausscheidung aus der noch flüssigen Masse wird für jede Konzentration sich über ein gewisses Temperaturintervall ausdehnen, das z. B. für den Kohlenstoffgehalt von 5 % sich erstreckt von u bis v, also vom Punkt der Kurve BD bis zur horizontalen Linie BC. Die Graphitabscheidung hat nämlich die restierende Mutterlauge stets mehr nach B hin verschoben, bis diese zuletzt auf 4·3 % C bei 1130° angekommen ist.

Wenn jetzt die Abkühlung noch weiter geht, erstarrt die übrig gebliebene Mutterlauge in ihrem Ganzen, wie wir bereits sahen, zu einem Konglomerat von Martensitmischkrystallen von der Zusammensetzung a (also etwa 2 % C) und Graphit.

Der Punkt B ist also ein eutektischer Punkt, wie solcher in allerlei Systemen zweier Körper auftreten kann und am meisten bekannt ist bei den Systemen aus Wasser und Salz, und auch bei vielen Metalllegierungen. Ebenso wenig wie ein erstarrtes Kryohydrat eine chemische Verbindung ist, ist es hier die Masse, die in B erstarrt.

Vermutlich würde sie sich aber durch eine besondere, scheinbar einheitliche Struktur unterscheiden, wie es bereits bei vielen eutektischen Legierungen gefunden ist, was dadurch verursacht wird, dass alle flüssigen Teilchen bei derselben Temperatur völlig erstarren zum nämlichen Konglomerat, hier von etwa 97·7 % Martensitmischkrystallen mit 2 % C und von 2·3 % Graphit. Durch die gleichzeitige Krystallisation dieser beiden Bestandteile erlangen alle solche Konglomerate eine so feine Struktur, dass nur bei starker Vergrösserung oder mittels Ätzung die beiden Bestandteile zu unterscheiden sind.

Das eutektische Konglomerat von 4·3 % C hat aber bis jetzt nicht beobachtet werden können, da es sowohl bei rascher als bei langsamer Abkühlung sich ganz oder teilweise transformiert, wie wir alsbald besprechen werden.

Nach vollendeter Erstarrung würden wir also aus den unterschiedenen flüssigen Mischungen unterhalb 1130° folgendes erhalten:

1. Alle Mischungen mit 0—2 % Kohlenstoff würden homogene Mischkrystalle gebildet haben, jede Mischung bildet nur eine feste Phase und hat auch homogene Struktur, wie dieses für viele Mischungen mikroskopisch erwiesen ist, wenn man sie durch rasche Abkühlung vor Umwandlung schützt.

2. Bei Mischungen von 2—4·3 % Kohlenstoff würden wir voraussichtlich ein Gerüst haben von den zuerst abgesetzten Mischkrystallen

mit 2 % *C*, wozwischen sich das eutektische Konglomerat befindet, dessen Quantität mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt stets grösser wird.

3. Bei Mischungen von oberhalb 4·3 % *C* werden wir dagegen ein Gerüst von Graphitkrystallen bekommen mit zwischenliegendem eutektischen Konglomerat. Der freie Graphit wird zunehmen mit dem Kohlenstoffgehalt der ganzen Mischung, doch erreicht dieser, wenigstens bei langsamer Abkühlung, niemals einen grossen Wert, da der zuerst ausgeschiedene Graphit sich an der Oberfläche der noch flüssigen Mischung sammelt.

Daher kommt es, dass Versuche über die Umwandlung der erstarrten Masse nicht weiter ausgeführt sind als bis 5·5 % *C*.

Die Mischungen sub 2 und 3 bilden vom Phasenstandpunkt nur eine Rubrik, indem sie beide Konglomerate sind von Mischkrystallen mit 2 % *C* und Graphit. Nach der Struktur unterscheiden sie sich aber, weil die beiden Bestandteile ihre Rolle als freie Krystalle wechseln, bei 4·3 % *C*. Bei dieser Ableitung ist dem Umstande keine Rechnung getragen worden, dass aus Schmelzen mit 2 % und mehr Kohlenstoff bei schneller Erstarrung sich kein Graphit ausscheidet, sondern sofort Karbid (weisses Gusseisen). Dies ist sofort nach der Erstarrung ein metastabiler Zustand, wie wir sehen werden (S. 454).

§ 2. Umwandlungserscheinungen in den festen Gemischen mit mehr als 2 % Kohlenstoff.

Die drei oben genannten Kategorien fester Gemische behalten nur ausnahmsweise ihre Struktur und die Zusammensetzung ihrer näheren Bestandteile bei weiterer Abkühlung unterhalb 1130°, und wenn dies der Fall ist, stellen sie bei niederer Temperatur metastabile Gebilde dar. Wenn sie dagegen ihren definitiven Gleichgewichtszustand erreichen, geschieht dies, indem sie eine oder mehrere Umwandlungen erleiden.

Diese Umwandlungen sind, teils wegen der Schwierigkeit der Untersuchungen, teils wegen bisherigen Mangels an klaren theoretischen Einsichten in die möglichen Umwandlungen an Mischkrystallen und ihren Komplexen mit anderen Phasen, noch sehr unvollständig erforscht; speziell gilt das für die Mischungen mit höherem Kohlegehalt, worüber ich zuerst meine Ansichten mitteilen will.

1. Umwandlung zwischen 1130° und 1000°.

Wir haben angenommen, dass alle Mischungen mit mehr als 2 % Kohle nach Erstarrung bestanden: aus Konglomeraten von Martensit-

mischkrystallen mit 2% Kohle und Graphit. Wenn wir die Mischkrystalle als feste Lösung betrachten, so können wir, nach Analogie mit bekannten Erscheinungen bei flüssigen Lösungen, diese Thatsache auch so ausdrücken: in Berührung mit Überschuss von Graphit kann die feste Lösung bei 1130° nicht mehr als 2% Kohle enthalten.

Nebenbei sei bemerkt, dass hieraus nicht folgt, dass der in fester Lösung anwesende Kohlenstoff als Graphit anwesend ist.

Wenn jetzt das Konglomerat von Mischkrystallen + Graphit weiter abgekühlt wird, wird sich im allgemeinen die Konzentration der festen Lösung ändern. Wir haben keine Sicherheit, in welcher Richtung dies geschieht. Ich habe aber angenommen, dass die Löslichkeit mit absteigender Temperatur abnimmt, ein Umstand, der sich bis jetzt immer bei den Untersuchungen gezeigt hat, die in den letzten Jahren in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind[1]). Deshalb habe ich von a aus die Linie aE gezogen, um diese Abnahme anzudeuten. Ihr Endpunkt E liegt bei etwa 1000° und 1·8% Kohle. Dieser Endpunkt hat einige Wahrscheinlichkeit nach den Versuchen von Roberts-Austen.

Wenn diese Auffassung die richtige ist, so müsste sich das Konglomerat von Mischkrystallen + Graphit von 1130° bis 1000° dergestalt umändern, dass die Mischkrystalle graduell von 2·0 auf 1·8% Kohle übergingen, sich also Graphit ausschiede. Diese Ausscheidung von Graphit würde bei den Mischungen mit 4·3% und mehr Kohle nur im eutektischen Konglomerat stattfinden, bei den Mischungen mit weniger als 4·3% C überdies auch in den freien Mischkrystallen.

Es ist der Kohlenstoff, der durch einzelne Forscher als Temperkohle angedeutet wird. Diese Auffassung findet eine Stütze in dem Umstand, dass graues Eisen durch schnelle Abkühlung gehärtet werden kann. Dabei würde dann die weitere Abscheidung von (weichem) Graphit vermieden, der, wie wir sehen werden, bei den späteren Umwandlungen immer teilweise bestehen bleibt.

Bei langsamerer Abkühlung würden wir aber bei 1000° jedenfalls nur Konglomerate von Mischkrystallen mit 1·8% C und Graphit übrig behalten.

In diesen Konglomeraten tritt nun bei etwa 1000° eine zweite und wichtigere Umwandlung ein, nämlich die Umwandlung in die chemische Verbindung Fe_3C, als Strukturelement Cementit genannt. Der Kohlenstoff geht aus fester Lösung in chemische Bindung über.

---

[1]) van Eyk, Diese Zeitschr. **30**, 430 (1899). — Reinders, Diese Zeitschr. **33**, 494 (1900). — Hissink, Diese Zeitschr. **33**, 537 (1900).

Die Weise, wie dies bei den verschiedenen Mischungen geschieht, verdient breitere Betrachtung.

2. Umwandlung bei etwa 1000°.

Bis vor kurzem herrschte über dergleiche Umwandlung grosse Unklarheit, weil alle anderen Beispiele fehlten, und das Eisen-Kohle-Beispiel schwierig zu entwirren war.

Wir wenden uns zuerst wieder zu den flüssigen Lösungen und fragen, auf welche Weise sich daraus chemische Verbindungen absetzen. Seit der Entwickelung der Phasenlehre wissen wir, dass gänzlich unabhängig von der Art und dem chemischen Charakter der beiden Lösungsbestandteile die Bildung chemischer Verbindungen auf zweierlei Weise stattfinden kann. Der erste Fall tritt hervor, wenn die chemischen Verbindungen einen reinen Schmelzpunkt haben, wie die Hydrate von Eisenchlorid[1]) oder einzelne Verbindungen von Aluminium und Gold[2]). Dann bildet sich unterhalb einer bestimmten Temperatur die Verbindung aus einer Lösung, welche die nämliche Zusammensetzung hat, während, je nachdem diese Zusammensetzung nach beiden Seiten abweicht, die Bildungstemperatur niedriger wird, und die Ausscheidung der Verbindung nicht mehr auf einmal, sondern graduell stattfindet.

Dass ganz derselbe Umwandlungstypus auch auftreten kann beim Übergang von Mischkrystallen in eine chemische Verbindung, habe ich theoretisch abgeleitet[3]) und ist zuerst von Herrn Adriani in meinem Laboratorium beim Kampferoxim[4]) gefunden worden; eine zweite Mitteilung über einen gleichen Fall der beim Doppelsalz $HgJ_2.2AgJ$ aufgefunden wurde, wird demnächst erscheinen.

Der gleiche Fall liegt aber beim System Eisen-Kohle nicht vor, eben weil wir hier keine Mischkrystalle von der Zusammensetzung Fe_3C, also 6·6% C enthaltend, haben können, indem der höchste Gehalt 2% ist.

Es besteht aber noch eine zweite Bildungsweise, welche wir bei vielen Salzhydraten finden, z. B. beim Glaubersalz. Hier ist eine flüssige Lösung von der Zusammensetzung $Na_2SO_4.10H_2O$ nicht existenzfähig, sondern nur eine salzärmere, auch wenn sie bei höherer Temperatur gesättigt ist mit anhydrischem Na_2SO_4. Kühlen wir nun eine dergleiche Lösung mit überschüssigem, festem Na_2SO_4 unterhalb 32°

[1]) Siehe meine Abhandlung: Diese Zeitschr. **10**, 477 (1892).
[2]) Heycock und Neville, loc. cit.
[3]) Diese Zeitschr. **28**, 513 (1898) und **30**, 414 (1899).
[4]) Diese Zeitschr. **33**, 468 (1900).

ab, so verbindet sich bei dieser Temperatur die gesättigte Lösung mit dem wasserfreien Salz zu der Verbindung $Na_2SO_4.10H_2O$, und es hängt jetzt von den Mengen beider Phasen ab, ob man unterhalb 32° das System: $Na_2SO_4.10H_2O$ + Lösung oder $Na_2SO_4.10H_2O$ + Na_2SO_4 übrig behält. Solch ein Prozess ist auch denkbar, wenn wir statt einer flüssigen eine feste Lösung haben, nebst einem seiner Bestandteile. Setzen wir statt H_2O Eisen und statt Na_2SO_4 Kohle, so können wir die ganze Sache übertragen. Bei etwa 1000° fände also folgende Umwandlung statt:

Mischkrystalle 1·8% C + Graphit[1]) = Eisenkarbid Fe_3C[1]).

Die Existenz dieses Karbids in Stahlsorten von verschiedenem Gehalt an Kohlenstoff und der Beweis, dass es eine scharf definierte chemische Verbindung ist, folgt aus den Arbeiten von vielen Forschern; die letzten Zweifel darüber sind nach meiner Ansicht vollkommen durch die schönen Untersuchungen von Mylius, Förster und Schöne[2]) beseitigt worden.

Da das Karbid 6·6% C enthält, folgt aus vorstehender Gleichung, dass alle Komplexe von Mischkrystallen mit Graphit, welche weniger als 6·6% C enthalten, nach vollendeter Karbidbildung noch einen Überschuss an Mischkrystallen haben werden, während bei grösserem ursprünglichen Kohlenstoffgehalt umgekehrt ein Überschuss von Graphit bleiben würde.

Daher ist in der Fig. 2 der Übergang aus dem Gebiete $CBaEFH$, das die Komplexe: Mischkrystalle + Graphit umfasst, unterhalb 1000° für die Mischverhältnisse E-F (6·6 % C) in das Gebiet Martensit + Cementit, unterhalb FH in das Gebiet Cementit + Graphit angenommen.

Fast alle bis jetzt untersuchten Mischungen fallen ins erste Gebiet. Ich will daher jetzt zur Besprechung der Frage übergehen, inwieweit diese Untersuchungen mit meiner Annahme des Gebietes $CBaEFH$ für Martensit + Graphit von 1130° bis etwa 1000° und des Übergangs bei 1000° in das Gebiet für Martensit + Cementit stimmen.

So viel mir bekannt, giebt es keine Untersuchungen, woraus erhellt, dass langsam erstarrtes karburiertes Eisen mit über 2% Kohlenstoff zwischen 1130° und 1000° aus einem Komplex von Martensit und Graphit

[1]) Wäre der Graphit auch noch eisenhaltend, so würde die Umwandlung besser zu vergleichen sein mit der Bildung einer chemischen Verbindung aus zwei Flüssigkeitsschichten, ein Prozess, der bei vielen Gashydraten stattfindet.

[2]) Siehe Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 38 (1897).

zusammengesetzt sei. Um diese Struktur bei gewöhnlicher Temperatur konstatieren zu können, wäre es nötig, die Proben von einer Temperatur oberhalb 1000° ab so schnell abzukühlen, dass die Bildung von Cementit bei 1000° gänzlich ausbliebe. Bei einem Kohlenstoffgehalt unterhalb 2% kann diese Bildung ausbleiben, wenn schnell genug gekühlt wird, doch ist der Umwandlungsprozess da auch ein anderer. Wahrscheinlich bleibt die Cementitbildung bei den höheren Kohlenstoffgehalten schwieriger aus, und die Konglomerate von Martensit + Graphit sind also niemals durch schnelle Abkühlung unterhalb 1000° so zu fixieren, dass ihre Struktur hätte erwiesen werden können. Doch ist jedenfalls die Anwesenheit von Graphit in den gekühlten Mischungen mit über 2% *C* stets möglich gewesen zu konstatieren. Die Existenz des Komplexes mit Martensit über ein gewisses Temperaturintervall folgt aber mit so zwingender Notwendigkeit aus der Erstarrungsfigur, dass ich über die Richtigkeit dieser Annahme keinerlei Zweifel hege.

Ebenso ist wegen des Auftretens des Cementits bei niedrigeren Temperaturen irgendwo eine Umwandlung von Martensit + Graphit in Karbid notwendig. Dass ich sie bei 1000° angenommen habe, ist deswegen geschehen, weil Roberts-Austen die Kurve *SE*, welche später besprochen wird, bis etwa dieser Temperatur hat fortsetzen können, und diese Kurve an die Kurve *aE* notwendig anschliessen muss, wie wir sehen werden. Natürlich ist mit dieser Annahme nicht gemeint, dass der Punkt *E* nicht etwas von 1000° verschieden sein konnte.

Fände nun die Karbidbildung nach Gleichung (1) jedenfalls ohne Verzögerung statt, so müsste sie sich bei allen Mischungsverhältnissen genau bei derselben Temperatur zeigen, weshalb die Linie *EFH* horizontal gezogen ist. Dies ist eine Folge der Phasenregel, nach welcher bei bestimmtem Druck drei Phasen — hier Martensit mit 1·8% *C*, Karbid und Graphit — nur bei einer Temperatur zusammen bestehen können. Zu gleicher Zeit würde thermodynamisch feststehen, dass die Karbidbildung mit Wärmeentbindung verknüpft sein müsste.

Da Roberts-Austen eben die thermische Methode benutzt hat zur Beurteilung eventueller Umwandlungen in den erstarrten Gemischen, hätte er also bei allen Mischungen oberhalb 1·8% *C* die Wärmeentbindung bei 1000° als Folge der Cementitbildung beobachten müssen, in desto grösserem Betrage, nachdem der Gesamtgehalt des Kohlenstoffs sich 6·6% näherte.

Statt dessen hat er von den sieben Mischungen, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen 2% und 5·5% lag, nur bei denjenigen mit 2·7 und

4·5% in den Abkühlungskurven einen Haltepunkt beobachtet[1]), resp. bei 1040° und bei 1000°. Er selbst deutet diese Punkte nicht. Auch weiss ich nicht, ob sie sich stark ausgeprägt gezeigt haben; vermutlich wohl nicht.

Meine Voraussetzung über die Cementitbildung in allen Mischungen mit über 1·8% *C* bei etwa 1000° wird also durch diese Experimente nur schwach gestützt. Doch sind folgende Ursachen dafür vorhanden.

Zuerst haben sich die schönen Untersuchungen Roberts-Austens nur vorübergehend mit den höheren Kohlenstoffgehalten beschäftigt. Zweitens ist möglicherweise die Wärmeentbindung bei der Cementitbildung nach Gleichung (1) sehr gering. Die in der letzten Zeit in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Mischkrystalle haben deutlich gezeigt, wie bisweilen der thermische Effekt einer Umwandlung von Mischkrystallen so gering ist, dass nach der thermischen Methode die Umwandlung nicht oder nur schlecht konstatiert werden kann.

Dagegen könnte vielleicht die Untersuchung der Dilatation oder einer mechanischen Eigenschaft viel besseres Kriterium zeigen. Dergleichen Untersuchungen sind aber an Eisen mit grösserem Kohlenstoffgehalt meines Wissens noch nicht angestellt.

Drittens kann aber auch die Verwischung der Umwandlung bei 1000° verursacht werden durch eine Verzögerung. Solche Verzögerung findet bekanntlich bereits mehrmals statt[2]) bei der Umwandlung:

flüssige Lösung + Salz = hydratisches Salz

und wird sich daher noch leichter zeigen bei der korrespondierenden Umwandlung einer festen Lösung wie des Martensits, und vielleicht wirken hierbei die fremden Beimischungen, welche in den kohlenreicheren Eisensorten, mit welchen experimentiert worden ist, stets anwesend waren, noch ungünstig.

Wirken die genannten Ursachen zusammen, so kann es sein, dass auf keinerlei Weise die scharfe Grenze *EFH* aufgefunden werden kann, obgleich diese dennoch der Ausdruck für die stabile Zustandsänderung wäre.

Die Existenz der Verzögerung ist jedenfalls aus den bestehenden Versuchen bereits abzuleiten und vielleicht auch aus der Verteilung der festen Phasen einigermassen plausibel zu machen. Man hat nämlich in

[1]) Nach Gleichung (1) würde in diesen Mischungen resp. 19 und 56% der ganzen Masse in Cementit transformiert sein müssen.

[2]) Sehr prägnante Beispiele dafür liefern meine Untersuchungen über das Thoriumsulfat: Diese Zeitschr. **5**, 198 (1890).

allen Mischungen von 1·8—5·2% C bei mikroskopischer Betrachtung stets Graphit gefunden. Da nun theoretisch noch ein Gehalt von 6·6% C gänzlich in Cementit hätte transformiert werden können, muss in allen diesen Mischungen der Graphitrest aus unvollkommener Umwandlung erklärt werden.

Wie dieses stattfinden kann, ist bei Mischungen mit 4·3—6·6% C leicht einzusehen. Diese bestehen oberhalb 1000° faktisch aus einem Gerüst von Graphitkrystallen mit dazwischenliegendem, eutektischem Gemisch von sehr innig gemischtem Martensit + Graphit.

Letzteres enthält im Durchschnitt 4·3% C, wird sich also nicht gänzlich in Cementit transformieren können, sondern nur zu 52% und zu 48% Martensitmischkrystalle mit 1·8% C übrig lassen, jetzt zwischen dem gebildeten Cementit verteilt. Daher ist es sehr begreiflich, dass dieser Martensitrest wenig Gelegenheit haben wird, in Reaktion zu treten mit dem Graphitgerüst, welches das ursprüngliche eutektische Gemisch umgab, und wenigstens ein Teil hiervon unverändert übrig bleiben wird, wiewohl ihre Menge gänzlich zur Cementitbildung hätte verbraucht werden können.

Weniger leicht ist der Überschuss von Graphit in den Mischungen mit weniger als 4·3% C zu deuten. In diesen existiert oberhalb 1000° ein Gerüst von Martensitkrystallen mit 1·8% C, mit dazwischen liegendem, eutektischem Gemisch. Letzteres würde sich, wie gesagt, teilweise in Cementit transformieren können, und dabei würde kein Graphit, sondern auch noch Martensit übrig bleiben, so dass das Martensitgerüst keinen Graphit finden würde, um sich damit zu verbinden.

Wenn also dennoch Graphit übrig bleibt, so muss bereits der Graphit im eutektischen Gemisch nicht völlig verbraucht werden[1]). Ich glaube aber, dass es nichts befremdendes hat, dass selbst in der innigen Verteilung des Martensits und Graphits im festen eutektischen Gemisch, die Reaktion der Cementitbildung aus beiden nur sehr schwierig zustandekommt, und ich erachte deshalb dieses wohl als die Hauptursache, warum immer Graphit auch bei weiterer Abkühlung übrig bleibt, und ein Haltepunkt in den Abkühlungskurven auf der Linie EFH so wenig deutlich hervortritt.

Wir schliessen also, dass die Umwandlung von Martensit + Graphit

[1]) Wenn der Kohlenstoffgehalt der Mischkrystalle von 1130°—1000° einmal bedeutendere Abnahme zeigte, als ich zwischen a und E angenommen habe, könnte freilich in diesem Gebiete aus den Mischkrystallen des Gerüstes (siehe Seite 448) auch Graphit ausgeschieden sein, der teilweise der Karbidbildung entging.

in Cementit von etwa 1000° abwärts nur teilweise stattfindet und über ein grösseres Temperaturintervall verteilt ist.

3. Einfluss schneller und langsamer Abkühlung.

Wenn wir uns auf die Gemische mit weniger als 4·3 % C beschränken, so findet die Cementitbildung fast ausschliesslich im eutektischen Gemisch statt, daher würden wir erwarten, dass in Proben mit demselben Kohlenstoffgehalt, worin der nämliche Gehalt dieses Gemisches anwesend ist, der freibleibende Graphit desto geringer sein würde, nachdem die Abkühlung langsamer stattfand. Merkwürdigerweise ist nun aber die umgekehrte Meinung die am meisten verbreitete. Hierfür ist zweierlei Erklärung möglich. Entweder ist der Unterschied zwischen den Punkten a und E, was ihren Kohlenstoffgehalt betrifft, viel grösser, als ich angenommen habe, und es wird daher im Gebiete 1130—1000° bei langsamer Abkühlung so viel neuer Graphit aus den Mischkrystallen abgeschieden, dass dieser Betrag durch die bei langsamer Abkühlung unterhalb 1000° vollständigere Cementitbildung nicht kompensiert wird.

Andererseits kann die Ursache in einem Unterschied im Zustande der erstarrten Masse liegen. Alle unsere Betrachtungen über Umwandlungen in Mischungen mit mehr als 2 % C nahmen als Ausgangspunkt ein langsam erstarrtes Gemisch an, dessen Erstarrung also beim normalen eutektischen Punkt B ein Ende genommen hatte und zu einem Konglomerat von Martensit + Graphit geführt hatte. Bekanntlich kann aber auch aus Mischungen mit mehr als 2 % Kohlenstoff durch schnelle Erstarrung weisses Eisen ohne Graphit erhalten werden. Auch hiervon lässt sich in unserer Fig. 2 ein Bild entwerfen. Wenn nämlich die Graphitausscheidung bei schneller Erstarrung ausbleibt, folgt daraus, dass in solchem Falle die Kurven AB und Aa noch ein bischen weiter nach unten verfolgt werden können. Ihr Endpunkt wäre dann gegeben bei der Temperatur, wo die Kurve Aa die Verlängerung der Kurve SE begegnete, bei E'. Wir erhielten dann bei B' das neue eutektische Gemisch von Mischkrystallen E' mit Karbid, und von B' nach rechts müsste eine Kurve $B'D'$ bestehen, welche die Anfangspunkte der Abscheidung von Karbid aus Schmelzen mit mehr als + 5·3 % C angiebt.

Die Endpunkte der Erstarrung[1]) würden jetzt auf der Linie $E'B'F'$

[1]) Roberts-Austen hat in seiner Figur die Linien By, yv und xyz aufgenommen (siehe 5. Bericht 49), nach einer Idee von Le Chatelier, der auch dadurch die Erstarrung zu weissem, cementithaltigem Eisen angeben wollte. Der Zusammenhang dieser Linie mit anderen an der linken Seite und ihre Bedeutung für die Umwandlungen bei Temperaturerniedrigung waren aber nicht angeführt.

(bei etwa 1050°) liegen, und wir erhielten also als Produkt der Erstarrung nur Konglomerate von Martensit (mit etwa 2·3% C) und Cementit. Sofort nach der Erstarrung wäre dies eigentlich ein metastabiles Gebilde, weil die Linie $E'B'F'$ sich gänzlich im Gebiete des stabilen Gebildes: Martensit + Graphit befindet. Da nun aber nach unseren Voraussetzungen letzteres unterhalb 1000° sich auch transformieren soll in Martensit + Cementit, so liegt diese Grenze dicht genug bei 1000°, dass sehr leicht bei rascher Abkühlung das erhaltene Konglomerat von Martensit + Cementit unterhalb 1000° anlangt, wo es definitiv stabil geworden ist[1]). So wird es begreiflich, dass wenn bei rascher Erstarrung die Graphitausscheidung ausbleibt, die Cementitbildung aus der Schmelze viel leichter stattfindet, als wenn sie aus dem festen Konglomerat von Martensit + Graphit unterhalb 1000° zustandekommen muss.

Aus allem diesem geht hervor, dass man bei der Betrachtung der Erscheinungen, die sich in Mischungen mit mehr als 2% C vollziehen, nicht auskommt mit der Unterscheidung zwischen schneller oder langsamer Abkühlung, die bei den kohleärmeren Mischungen genügt, sondern, dass wir hier drei Perioden zu beachten haben, diejenige der Erstarrung, die Periode oberhalb 1000°, und diejenige unterhalb 1000°. In allen diesen übt die schnelle Abkühlung einen besonderen Einfluss aus, in den beiden ersten bewirkt sie als Resultat einen kleineren Graphitgehalt, in der letzten dagegen das Umgekehrte.

Weil bis jetzt in den Untersuchungen diese Perioden nicht unterschieden worden sind, ist es kein Wunder, dass sie keine deutlichen Beweise für die Richtigkeit der Fig. 2 geben. Wenn damit gerechnet wird, ist es nicht unmöglich, dass durch zukünftige Versuche die Lage der Linie EFH, um die es sich vornehmlich handelt, dennoch festgestellt werden kann.

Statt die Abkühlungskurven zu bestimmen, würde es vielleicht besser sein, Erwärmungskurven zu bestimmen, und das an schnell erstarrten und weiter gekühlten kohlereichen Mischungen, worin also die Cementitmenge sehr gross ist, die sich — bei normalem Verhalten — bei 1000° in Martensit + Graphit umsetzen muss. Wie bekannt, vollziehen sich im allgemeinen dergleiche Umwandlungen viel besser, wenn

[1]) Meine Darstellung weicht also gänzlich ab von derjenigen Moissans, Compt. rend. **124**, 722 (1897), welcher meint, dass das Karbid, gleichwie Ozon und Ag_2O, sich nur bei hoher Temperatur bilden kann, aber bei Temperaturerniedrigung successiv zersetzt wird. Hiernach wäre dieser Körper also nur scheinbar stabil bei niedrigeren Temperaturen. Meine Darstellung sagt eben das Umgekehrte.

man die Umwandlungstemperatur von unten nach oben passiert, als umgekehrt. Andeutungen dafür auch in diesem Fall sind vorhanden in den Angaben, dass Erhitzung bis zu Temperaturen noch unterhalb der Schmelzung, aus dem Cementit wieder Graphit abgeschieden wird, wiewohl mir keine genauen Versuche bekannt sind. Besser noch als die thermische Methode wäre vielleicht die dilatometrische, welche, wenn überhaupt die Volumänderung bei der Umwandlung nicht zu klein ist, besonders geeignet ist, langsam sich vollziehende Umwandlungen zu entdecken.

Am besten wäre vielleicht die Umwandlung zu studieren am reinen Karbid, wie dieses nach den Versuchen von Mylius und Moissan isoliert werden kann. Vielleicht wäre hieran durch sorgfältige Untersuchungen genau die Temperatur zu bestimmen, wo die Graphitabscheidung anfängt. Sein Verhalten bei weiterer Erhitzung, wie von Mylius untersucht ist, stimmt vollkommen mit meinem Schema in Fig. 2 überein. Er fand nämlich, als der Schmelzpunkt erreicht war, dass sich ein Teil des Kohlenstoffs als Graphit an der Oberfläche sammelte, und der wieder abgekühlte Regulus nur 4·3 % *C* enthielt statt 6·66 % in ursprünglichem Karbid. Hieraus ist zu schliessen, dass die Umwandlung des Karbids im Trajekt von etwa 1000—1130° vollkommen gewesen ist.

4. Umwandlungen zwischen 1000° und 690° und bei 690°.

Unterhalb 1000° würden wir also nach Fig. 2 in den Mischungen mit 1·8—6·6 % *C* Konglomerate von Martensit mit 1·8 % *C* und Cementit haben; je nach der Vorgeschichte, mit grösseren oder kleineren Mengen freiem Graphit als Beimischung.

Wenn wir den Martensit wieder als feste Lösung betrachten, so können wir sagen, dass diese Lösung in Berührung mit dem Eisenkarbid Fe_3C (Cementit) bei 1000° nicht mehr als 1·8 % *C* enthalten kann, und dann in Bezug auf Cementit gesättigt ist. Ebenso wie wir aber vorher angenommen haben, dass die feste Lösung oberhalb 1000° in Berührung mit Graphit ihre Zusammensetzung mit der Temperatur ändert, wird dies auch unterhalb 1000° in Berührung mit Cementit der Fall sein.

Während aber die Linie *aE* hypothetisch war, ist die Linie *ES*, die letztgenannte Änderung angiebt, aus den Versuchen von Osmond und Roberts-Austen bekannt geworden. Diese Versuche haben nämlich die Temperaturen bestimmt, wobei sich aus homogenem Martensit bei Abkühlung Cementit auszuscheiden anfängt. Die Existenz der Kurve ist festgestellt von 1000° und $\pm$ 1·8 % *C* bis zu 690° und 0·85 % *C*.

Wenn wir also eine bestimmte Mischung unter 1000° abkühlen, so muss der Martensit allmählich von 1·8 % *C* in 0·85 % *C*-Gehalt übergehen, unter gleichzeitiger Cementitbildung. Erfahrungsgemäss findet dieser Prozess bei genügend langsamer Abkühlung stets statt. Es bildet sich dabei, wenn die Umwandlung vollständig wird, Cementit zu einem Betrag von etwa 16 % der ursprünglichen Martensitmenge.

Dies wird sowohl in langsam als in schnell erstarrten Mischungen der Fall sein. Vielleicht findet überdies in ersteren noch eine nachträgliche Cementitbildung zwischen dem Martensit und übrig gebliebenem Graphit statt.

Bis jetzt ist diese Zunahme des Cementitgehaltes bei der Abkühlung noch nicht konstatiert, weil noch nicht versucht wurde, den Zustand bei verschiedenen Temperaturen zu fixieren und dann durch Analyse oder mikroskopischer Bestimmung den Cementitgehalt festzustellen.

Bei 690° findet die letzte sicher bekannte Umwandlung statt. Da nämlich bei dieser Temperatur die Kurve *ES* sich mit einer anderen Kurve *OS* schneidet, welche die Abscheidung von reinem Eisen — Ferrit — aus der festen Lösung darstellt, so geschieht bei dieser Temperatur die totale Umwandlung des übrig gebliebenen Martensits von 0·85 % *C* in Ferrit + Cementit; letzterer entsteht dabei wieder zu einem Betrag von 13 % des Martensits.

Es scheint, als ob in den Mischungen von einem Gesamtkohlenstoffgehalt über 2 % alle die genannten Umwandlungen unterhalb 1000° immer auftreten; vielleicht geschieht dies wohl darum, weil in ihnen vom Anfang an bereits Cementit anwesend war, der als Keim wirksam sein konnte, und an welchen sich die weiteren Cementitausscheidungen ansammelten.

Zeugnis dafür giebt das regelmässige Vorkommen der Umwandlung bei 690° auch bei hohen Kohlenstoffgehalten.

Die totale Umwandlung des Martensitrestes bei 690° verändert diese Krystalle in ein feines Konglomerat von Ferrit + Cementit, das als Strukturelement Perlit genannt wird. Daher müssten alle Mischungen von 1·8 — 6·6 % *C* unterhalb 690° nur aus Perlit und Cementit bestehen, eventuell mit übrig gebliebenem Graphit: Gebiet unterhalb *SK* Fig. 2.

Die Horizontallinie *SK* ist also die untere Grenze für das Gebiet *FESK*, welches die Systeme umfasst, die im stabilen Zustande nur aus Martensit (variabel mit der Temperatur) und Cementit bestehen sollten, welche aber gewöhnlich auch noch nicht umgewandelten Graphit enthalten.

Nach diesen Ergebnissen zu urteilen, müsste also unterhalb 690°

die Cementitmenge stets grösser werden, wenn der Kohlenstoffgehalt wächst. Wiewohl hierüber wenig systematische Untersuchungen gemacht sind, stimmt dies im allgemeinen mit der Zusammensetzung von weissem, also schnell erstarrtem Eisen. Moissan isolierte Fe_3C aus solchem Eisen mit 3·92% C. Bei langsam gekühltem Eisen besteht aber ein Widerspruch. Hier hängt, wie wir gesehen haben, sehr viel von der Geschwindigkeit der Abkühlung ab, in wie weit der Graphit zu Cementit umgebildet wird. Um vergleichbare Resultate zu bekommen, müssten daher die Muster mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt derselben Behandlung unterworfen gewesen sein, bevor man sie auf ihren Cementitgehalt untersuchen kann. Aus der Nichtbeachtung dieses Umstandes wird der Widerspruch erklärt. Die Untersuchung von Roberts-Austen hat diesen eher verschärft als gehoben, indem er gefunden zu haben meint, dass oberhalb etwa 2% Kohlenstoff der Cementitgehalt in langsam gekühltem Eisen mit wachsendem Kohlenstoffgehalt abnimmt[1]).

Gemeint ist hier der freie Cementit, nicht derjenige, der sich im Perlitkonglomerat befindet.

Dieses seltsame und — wie ich glaube — gänzlich unerklärbare Resultat ist aber allein abgeleitet aus den Mikrophotographien der Schliffe. Wie trügerisch diese sein können, ist in den letzten Jahren von mehreren Forschern erkannt worden[2]). Roberts-Austen selbst bemerkt, dass Cementit bei geringer Vergrösserung leicht für Ferrit angesehen werden kann[3]).

Hadfield konnte auch diesen Schlüssen nicht zustimmen[4]).

Jedenfalls muss ich die Weise als gänzlich unzutreffend erachten, mit der Dr. Stansfield, der verdienstvolle Mitarbeiter Roberts-Austens, die angenommene Abnahme des Cementitgehaltes bei steigendem Kohlenstoffgehalt durch die in Fig. 1 punktierte Linie EK[5]) zum Ausdruck bringen will. Es bestehen dagegen eine ganze Reihe von Bedenken.

---

[1]) 5. Bericht, Seite 59.

[2]) Sehr stark drücken sich Heycock und Neville hierüber aus gelegentlich ihrer Untersuchung über Gold-Aluminiumlegierungen: Phil. Trans. **194**, 221. 222. Sie sagen z. B.: „the variation in the appearance of different crystals of the same substance, dependent on their orientation to the plane of polishing, is liable to mislead anyone, who trusts to microscopic study only. For example, the alloy with 27·2 atoms photographed with normal light, appears to consist of at least two materials, while in reality all the particles in it are of the same substance."

[3]) 5. Bericht, Seite 58.

[4]) 5. Bericht, Seite 92.

[5]) 5. Bericht, Seite 89.

Herr Stansfield will durch die vertikalen Ordinaten, gemessen von *SK*, die Menge freien Cementits ausdrücken bei den verschiedenen Kohlegehalten. Er setzt dabei voraus, dass auch die Kurve *SE* dergleichen Werte abzulesen gestattet. Wie er dazu kommt, ist mir gänzlich unbegreiflich, da die vertikalen Ordinaten Temperaturen angeben.

Wollte man mit Benutzung von *SE* die Menge des Cementits aus der Figur ableiten, so kann das nur in horizontaler Richtung geschehen. So würde z. B. in einem Eisen mit 3 % Kohlenstoff bei 800° (Punkt *n*) das Verhältnis von Cementit zu Martensit ausgedrückt durch *nm*:*no*; und das nur bei der Voraussetzung, dass kein Graphit anwesend wäre. Bei Temperaturen unterhalb 690° würde man in ähnlicher Weise das Verhältnis Cementit: Perlit ablesen können.

Es hat daher keinen Zweck, die Linie *EK* im Gebiete oberhalb 690° zu konstruieren, da sie den Zustand bei gewöhnlicher Temperatur ausdrücken sollte.

Herr Stansfield wollte überdies *EK* als die Fortsetzung von *SE* betrachten, und dies wäre nur möglich, wenn oberhalb *EK* homogene Mischkrystalle existierten, ebenso wie oberhalb *SE*. Dies ist sicher nicht der Fall. Der Grundfehler scheint darin zu liegen, dass er aus dem Auge verloren hat, dass alle Linien Grenzlinien darstellen müssen zwischen unterschiedenen Phasensystemen.

Von diesem Gesichtspunkte aus ist auch die Linie *KL* bedeutungslos. Sie sollte das erneuerte Auftreten von Ferrit, also reinem Eisen, in den Mischungen von + 4·3 % Kohlenstoff aufwärts andeuten.

Ich habe bereits bemerkt, wie rätselhaft mich dieses Auftreten dünkt. Das Gebiet von freiem Ferrit befindet sich, wie wir sehen werden, links von der Vertikalen *ST*. Ich achte es rein unmöglich, dass wir eine Wiederholung davon bei Mischungen mit mehr als 4·3 % Kohlenstoff erhalten können.

Zusammenfassend erachte ich also in den vorhandenen Untersuchungen keinen Beweis gegen meine Voraussetzungen in Fig. 2 über die successiven Umwandlungen, welche kohlenstoffreiche Eisenschmelzen bei und nach der Erstarrung untergehen. Neue und genaue Untersuchungen werden aber nötig sein, um dieses Schema weiter festzustellen, eventuell auch abzuändern, und speziell zu bestimmen, welchen Verzögerungen die angedeuteten Umwandlungen unter bestimmten Umständen unterliegen können.

Dabei wird mehr als früher der Geschwindigkeit Rechnung getragen werden müssen, mit welcher die verschiedenen, jetzt nur vorläufig festgestellten Temperaturintervalle durchlaufen werden, und das Gesamt-

urteil über die bei verschiedenen Temperaturen und Kohlenstoffgehalten stabilen Komplexe wird dann aus dem Resultat thermischer, dilatometrischer und analytischer Methoden abgeleitet werden können. Die mikroskopische Betrachtung wird nur bei gleichzeitiger Anwendung der anderen Untersuchungsmethoden zuverlässige Resultate geben können.

§ 3. Umwandlungserscheinungen in den festen Gemischen mit weniger als 2 % Kohlenstoff.

Nach unserer Annahme sind alle Mischungen mit weniger als 2% Kohlenstoff sofort nach ihrer Erstarrung, dargestellt durch die Punkte der Linie Aa, homogene Mischkrystalle. Je nach ihrer Zusammensetzung können sie bei langsamer Abkühlung eine oder mehrere Umwandlungen erleiden, doch können diese alle bei genügend rascher Abkühlung von 1000° ab völlig ausbleiben.

In dieser Weise wird das kohlenstoffhaltige Eisen gehärtet[1]) und dadurch kann bei gewöhnlicher Temperatur der Kohlenstoff in dem Zustande fixiert bleiben, den er bei höherer Temperatur in dem Metall besass, seine homogene Verteilung in den Mischkrystallen ist durch mikrographische Studien erwiesen worden.

Eben deshalb ist für die Mischkrystalle als Strukturelement der Name „Martensit" empfehlenswert, und es hat keine Berechtigung, wenn Prof. Arnold[2]) hiergegen einwendet, dass mit diesem Namen kein Individuum von bestimmter Zusammensetzung und bestimmten Eigenschaften angedeutet wird; denn eben weil der Name die ganze Kategorie von homogenen Mischkrystallen umfasst, ist der Kohlenstoffgehalt zwischen 0% und einem maximalen Grenzwert wechselnd, der von der Temperatur abhängig ist, von der ab die plötzliche Abkühlung stattgefunden hat. Mit dem wechselnden Kolenstoffgehalt ändern sich natürlich auch alle Eigenschaften, speziell die Härte; doch wird diese Änderung — eben weil es sich um Mischkrystalle handelt — eine kontinuierliche sein müssen.

Auch in der Mineralogie nimmt man keinen Anstand, einen Bestandteil eines Gesteins, der eine isomorphe Mischung zweier oder mehrerer Verbindungen ist, mit einem einheitlichen Namen zu bezeichnen.

Die Änderungen, welche nun die Martensitmischkrystalle erleiden können, wenn sie langsam genug abgekühlt werden, sind für den Kohlenstoffgehalt 0—0·85% und 0·85—2·0% am besten gesondert zu besprechen.

[1]) Eben deshalb wird auch der Kohlenstoff, der in den Mischkrystallen vorkommt, Härtungskohle genannt.

[2]) 5. Bericht, Seite 85.

1. Mischkrystalle mit 0·85—2·0 % Kohlenstoff.

Das Verhalten dieser Mischkrystalle wird sofort klar aus dem oben Gesagten über die Umwandlung, der die Legierungen mit mehr als 2 % *C* unterliegen, wenn diese unter 1000° abgekühlt werden. Die Kurve *ES* giebt nämlich die Grenze der Cementitbildung an, welche für eine bestimmte feste Lösung anfängt, sobald sie die Temperatur überschreitet, die durch diese Kurve für die gegebene Konzentration angegeben wird. Diese Grenzen der Cementitbildung aus den festen Lösungen sind durch Roberts-Austen wieder durch die Wärmeentwickelung bestimmt, womit sie verknüpft ist. Es findet also bei desto niedriger Temperatur Cementitbildung statt, je mehr der Kohlegehalt von 2·0 bis 0·8 % sich erniedrigt.

Durch die fortschreitende Cementitabscheidung sinkt der Kohlegehalt in den übrig bleibenden Mischkrystallen allmählich bis auf 0·85 % bei 690°, und darnach findet die bereits S. 457 beschriebene totale Umwandlung dieser Mischkrystalle zu einem fein lamellierten Konglomerat von Ferrit und Cementit (Perlit) statt.

In Übereinstimmung hiermit ist auch mikroskopisch erwiesen, dass die Legierungen mit etwa 0·85 % *C* nur aus Perlit bestehen, und dass von hier bis 2 % *C* der Gehalt an freien Cementitkrystallen in den langsam gekühlten Legierungen stets zunimmt.

2. Mischkrystalle mit 0—0·85 % Kohlenstoff.

Die Umwandlungen, welche diese Gemische erleiden, sind alle mit den Umwandlungen verknüpft, welche das reine Eisen selbst erleidet. Wie gross auch die Abneigung bei vielen praktischen Stahlautoritäten gegen die Vervielfältigung der allotropischen Zustände des Eisens sein möge, die Natur dieses Metalles ist nun einmal nicht zu ändern. Ausserdem haben die letzten Jahre mehr und mehr zu Tage gebracht, wie das Vorkommen mehrerer fester allotroper Modifikationen bei Elementen und zusammengesetzten Körpern viel mehr Regel als Ausnahme ist.

Nur ist bei den Metallen das genaue Studium der Existenzbedingungen dieser allotropen Zustände viel weniger als bei anderen Körpern fortgeschritten. Daher ist die ausführliche Untersuchung, welche in der letzten Zeit in meinem Laboratorium über die Allotropie des Zinns[1]) angestellt worden ist, vielleicht geeignet, die Überzeugung zu wecken, dass ganz dieselben Umstände, welche die Transformation allotroper

[1]) Siehe van Eyk und Cohen, Diese Zeitschr. **30**, 601 (1899) und **33**, 57 (1900).

Zustände bei nichtmetallischen Körpern bedingen, sich auch hier wiederfinden. Beim Eisen sind diese Umstände etwas schwieriger festzustellen gewesen, weil die Umwandlungstemperaturen sehr hoch liegen. Die Untersuchungen von Osmond und anderen sind aber für jeden, der mit diesen Erscheinungen bekannt ist, beweisend genug für die Existenz von wenigstens drei Eisenmodifikationen, und die genauen Untersuchungen Roberts-Austens über die Umwandlungen der Mischungen mit 0 bis 0·85 % Kohlenstoff würden an sich genügend sein, um diese Existenz zu beweisen, da sie nur auf Grund der Annahme dieser drei Modifikationen eine rationelle Erklärung zulassen.

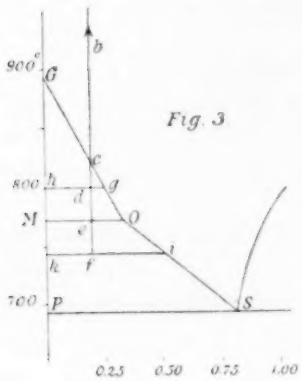


Fig. 3.

Für die weitere Besprechung dieser Verhältnisse verweise ich auf Fig. 3, die einen Teil der Fig. 2 im grösseren Massstabe darstellt. Mit Osmond nennen wir den Zustand des Eisens, worin er vor seiner Erstarrung bis zu 890° verweilt, γ-Eisen. Bei 890° (Punkt G) findet unter deutlicher Wärmeabgabe eine Umwandlung statt in β-Eisen. Dieser Punkt wird oft der Ar_3-Punkt genannt.

Das β-Eisen ist ebenso wie das γ-Eisen nicht magnetisch, kann aber wenig oder keine Kohle in fester Lösung halten.

Das β-Eisen wird bei 770° (Punkt M, vielfach auch mit Ar_2 angedeutet) aufs neue transformiert in α-Eisen, das wohl magnetisch ist, aber ebensowenig als die β-Form nennenswerte Quantitäten Kohlenstoff zu lösen vermag.

Roberts-Austen hat Andeutungen gefunden für eine dritte Umwandlung in der Nähe von 600° und vielleicht noch andere bei noch niedrigeren Temperaturen; da diese aber bis jetzt nicht sicher gestellt sind, wollen wir sie ausser Betrachtung lassen und annehmen, dass wir in Fig. 2 die folgenden Existenzgrenzen haben:

A bis G: γ-Eisen,
G bis M: β-Eisen,
Unterhalb M: α-Eisen.

Die Umwandlung bei M ist weniger scharf und mit geringerer Wärmeausgabe verknüpft als bei G. Über die Krystallformen dieser drei Zustände ist nichts mit Sicherheit bekannt. Was die Volumänderungen betrifft, scheint nur konstatiert (Osmond und Charpy), dass die Umwandlung von γ-Eisen in α-Eisen (wie solche bei mehr als 0·35 % C

stattfinden kann), mit Ausdehnung[1]) verknüpft ist. Hieraus würde folgen, dass die Umwandlungstemperaturen durch Druck erniedrigt werden.

a. Umwandlung zwischen 890 und 770°.

Bei sehr geringem Kohlenstoffgehalt bleibt die Umwandlung von γ- in β-Eisen bestehen, dabei wird aber die Umwandlungstemperatur erniedrigt und für die verschiedenen Kohlenstoffgehalte dargestellt durch die Linie *GO*. Verfolgen wir das Verhalten einer Mischung mit 0·2 % *C* (siehe Fig. 2 und 3) bei Temperaturerniedrigung. Diese Mischung würde bei etwa 1550° erstarrt sein (*b*); die homogenen Mischkrystalle von *C* mit γ-Eisen, würden unverändert fortbestehen längs der Vertikallinie *bc*. Bei *c* (825°) tritt jetzt die Umwandlung von γ- in β-Eisen ein. Roberts-Austen nimmt nun an, dass das β-Eisen nahezu kohlefrei ist. Dann ist die Umwandlung eigentlich eine Ausscheidung von reinem β-Eisen aus der festen Mischung, eine Erscheinung, die völlig vergleichbar ist mit der Ausscheidung von Eis aus einer wässerigen Salzlösung, ein Vergleich, den Roberts-Austen auch anstellt.

Durch die Ausscheidung wird die feste Mischung sich an Kohlenstoff anreichern, und daher die Temperatur, wobei sich das β-Eisen weiter ausscheiden kann, noch mehr erniedrigt werden. Es findet also eine graduelle Ausscheidung von β-Eisen statt, im Temperaturintervall *ce*. Bei einer zwischenliegenden Temperatur, wie *d*, wird die Masse, wenn wirklich Gleichgewicht eingetreten ist, bestehen aus β-Eisen und γ-Mischkrystallen von der Zusammensetzung *g* im Verhältnis $\frac{dg}{dh}$. Bei 770° haben die Mischkrystalle, welche noch übrig sind, die Zusammensetzung 0·35 % *C* erhalten (Punkt *O*); daher besteht die Masse jetzt zu $^3/_7$ aus β-Eisen und zu $^4/_7$ aus Mischkrystallen mit 0·35 % *C*.

Je mehr sich der Kohlenstoffgehalt zu 0·35 % nähert, je kleiner wird das Temperaturintervall, während welcher sich das β-Eisen ausscheidet, und je kleiner wird dessen Menge.

Wäre dies der richtige Ausdruck des Sachverhalts, dann müsste die Bestimmung der Abkühlungskurven folgendes gelehrt haben. In reinem Eisen findet die Umwandlung der γ- in die β-Modifikation vollständig statt bei 890°. Bei der geringsten Beimischung von Kohlenstoff wird diese Umwandlung sofort verteilt über ein Gebiet, das bis zu 770° verläuft, und wenn die Kurve *G O* wirklich, wie in der Figur, eine Gerade ist, ist diese Verteilung eine ganz regelmässige, da dann auf ein

[1]) Ebenso ist die Umwandlung, welche das Zinn bei Temperaturerniedrigung unterhalb 20° erleidet, mit Ausdehnung verknüpft.

gleiches Temperaturintervall auch eine gleich grosse Ausscheidung von β-Eisen kommt.

Statt eines schroffen Temperaturstillstandes wie bei der Abkühlung reinen Eisens, würde also nur eine ziemlich schwache Verlangsamung in der Temperaturabnahme stattfinden, dessen Temperaturintervall sich einschränken würde, je nachdem der Kohlegehalt bis zu 0·35 % anstiege.

Aus den wenigen Abkühlungskurven, welche Roberts-Austen mitgeteilt hat, ist nicht gut zu ersehen, ob diese Verhältnisse thatsächlich beobachtet sind. Seine Methode der Temperaturdifferenzbestimmung ist ausserdem mehr geeignet, um schwache spontane Wärmeentbindungen zu entdecken, als solche, die sich über eine ganze Strecke ausdehnen. Überdies können die Umwandlungen in der festen Masse verzögert gewesen sein.

Bei 770° kommt ein neues Moment hinzu. Nach der obigen Betrachtungsweise wären alle Mischungen mit 0—0·35 % C bei 770° Konglomerate von β-Eisen mit γ-Mischkrystallen von 0·35 % C. Wenn nun wirklich das β-Eisen keine Kohle enthält, wird auch seine Umwandlungstemperatur in α-Eisen nicht geändert, und muss diese Umwandlung in allen genannten Konglomeraten bei 770° stattfinden und sich auf die ganze vorhandene Menge β-Eisen beziehen. Deshalb wäre die Wärmeentwickelung desto grösser, je kleiner der Kohlenstoffgehalt ist; bei 0·35 % wäre sie natürlich Null. Im grossen und ganzen scheint dies auch mit Roberts-Austens Beobachtungen zu stimmen, der eben aus dem Umstande, dass er die Umwandlung bei allen Mischungen bis zu 0·35 % C stets bei etwa 770° findet, schliesst, dass das β-Eisen praktisch keine Kohle gelöst enthält.

b. Umwandlung von 770—690°.

Nachdem sich die Umwandlung vollzogen hat, wären also alle Legierungen mit 0—0·35 % C bei 770° Konglomerate von α-Eisen mit γ-Mischkrystallen von 0·35 % C. Bei weiterer Abkühlung werden nun diese Mischkrystalle fortfahren, α-Eisen auszuscheiden, wie sie oberhalb 770° β-Eisen ausschieden, und damit wird sich der Kohlegehalt der übrigbleibenden Mischkrystalle wieder anreichern, je niedriger die Temperatur wird. Dieses wird angedeutet durch die Kurve OS. So wird die oben betrachtete Legierung mit 0·2 % C bei etwa 740° umgeändert sein in ein Konglomerat, das zu $^3/_5$ aus α-Eisen und zu $^2/_5$ aus Mischkrystallen mit 0·5 % C: $\frac{fi}{fk}$ besteht. Aber nicht nur die Legierungen mit 0—0·35 % C werden diese graduelle Umwandlung erfahren. Die Kurve

OS giebt im allgemeinen die Temperaturgrenze an, unterhalb welcher γ-Mischkrystalle bestimmter Zusammensetzung α-Eisen abzusetzen vermögen, wie die Kurve GO dies für β-Eisen angab. Legierungen mit mehr als 0·35 % C können erstere Umwandlung nicht erfahren, weil sie bei Temperaturerniedrigung die Kurve GO nicht treffen. Sie werden aber bei weiterer Temperaturerniedrigung die Kurve OS treffen, und da diese Kurve sich von 0·35—0·85 % C erstreckt, werden alle Mischkrystalle dieser Zusammensetzung bei Temperaturen zwischen 770° und 690° α-Eisen ausscheiden. Die Legierungen mit 0—0·35 % C erleiden also zuerst eine graduelle Abscheidung von β-Eisen, darauf bei 770° eine totale Umwandlung dieses β-Eisens in α-Eisen und nachher eine graduelle Abscheidung von α-Eisen aus den bei 770° noch übrig gebliebenen Mischkrystallen; die Legierungen mit 0·35—0·85 % C erleiden dagegen sofort eine Abscheidung von α-Eisen, wenn sie die zugehörige Temperatur der Kurve OS erreicht haben, und diese Umwandlung dauert bis 690°. Die Umwandlungserscheinungen bei den Legierungen mit mehr als 0·35 % C sind also viel einfacher als bei denjenigen mit weniger als 0·35 %.

Zur richtigen Einsicht in die beschriebenen Erscheinungen ist es wünschenswert, sich nach Analogien umzusehen. Bei anderen festen Lösungen ist ein gleicher Fall, wie die Eisen-Kohle-Legierungen bieten, noch nie beobachtet. Auch bei flüssigen Lösungen waren bis vor kurzem analoge Fälle wenig bekannt. Wenn wir die Eisenlegierungen mit Salzlösungen vergleichen, und die Ausscheidung von β- oder α-Eisen mit derjenigen von Eis, so würde vollkommene Analogie bestehen, wenn sich aus Salzlösungen von geringerer Konzentration zuerst β-Eis und danach bei niedrigerer Temperatur und grösseren Konzentrationen α-Eis ausschied. Bis jetzt ist aber stets nur die Ausscheidung von einer einzigen Art Eiskrystalle beobachtet worden[1]).

Dagegen muss ein ähnlicher Fall bei allen Stoffen auftreten, die unterhalb ihres Schmelzpunktes wenigstens einen Umwandlungspunkt zeigen, und die bei genügendem Zusatz eines zweiten Stoffes eine Lösung bilden können, die noch unterhalb dieses Umwandlungspunktes flüssig bleiben kann.

Solcher Fall thut sich z. B. vor beim Ammoniumnitrat, das unterhalb seines Schmelzpunktes sogar drei Umwandlungspunkte aufweist, und das mit genügenden Quantitäten Wasser Lösungen bilden kann, die so-

[1]) Die Möglichkeit der Existenz mehrerer Eissorten ist aber neulich von Tammann erwiesen: Ann. der Physik (4) 2, 1 (1900).

gar noch unterhalb des niedrigsten Umwandlungspunktes flüssig bleiben. Die Erstarrung des Ammoniumnitrats aus den Lösungen wird also, je nach ihrem Wassergehalt stattfinden: auf einer Kurve wie GO in dem regulären Zustand, aus wasserreicheren Lösungen auf einer Kurve OS in dem rhomboëdrischen Zustand, während nachher noch zwei dergleichen Linien kommen. Die Kurven sind nichts anderes als die gewöhnlichen Löslichkeitskurven. Die Existenz dieser Kurven hat Schwarz[1]) in seiner Untersuchung über die Umwandlungstemperaturen bereits dargethan. Doch hat er weder den Nachdruck darauf gelegt, noch auch experimentell konstatiert, dass alle Lösungen zwischen G und O für die aus ihnen abgeschiedenen Krystalle (Horizontallinie MO) dieselbe Umwandlungstemperatur zeigen werden. Ich habe erst jüngst auf die Notwendigkeit dieses Umstandes gewiesen[2]).

Das erste experimentelle Beispiel, an dem dieser Schluss erwiesen wurde, hat die Untersuchung des Systems $TlNO_3 + AgNO_3$ geliefert[3]). Jedes dieser Salze liefert mit dem anderen flüssige Mischungen genügend grosser Konzentration, dass ein Teil davon flüssig bleibt unterhalb der Umwandlungstemperatur, die jedes Salz aufweist. Bei allen Schmelzen, deren Erstarrung bei Temperaturen anfing, welche höher lagen als die Umwandlungstemperatur eines Salzes, wurde die Umwandlung der abgeschiedenen Krystalle genau bei dieser Temperatur beobachtet.

Jedenfalls geben diese Beispiele Beweis, dass die Sachlage bei den festen Eisen-Kohlemischungen ganz den Verhältnissen ähnlich ist, welche bei einer sehr grossen Zahl flüssiger Gemische vorkommen können.

Jetzt noch ein Wort über den Richtungsunterschied der Kurven GO und OS. Dieser muss aus thermodynamischen Gründen so sein wie es in Fig. 2 und 3 gefunden ist. Auch bei $NH_4NO_3 + H_2O$ und $TlNO_3 + AgNO_3$ hat der Richtungswechsel denselben Sinn. Hier, wo es sich um äusserst kleine Kohlengehalte in der festen Lösung handelt, ist dies auf sehr einfachem Wege abzuleiten, wenn man die Linien GO und OS als die Erniedrigungen der Umwandlungspunkte von γ-Eisen in β-Eisen oder von γ-Eisen in α-Eisen betrachtet. Für beide sind dann die Erniedrigungskonstanten respektive:

---

[1]) Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen, Seite 15 und 42. Göttingen 1894. Schwarz hat die erste Kurve entsprechend GO, die sich an den Schmelzpunkt des NH_4NO_3 anschliesst, nicht bestimmt, wohl aber die darauffolgenden.

[2]) Diese Zeitschr. **30**, 428 Fussnote (1899).

[3]) van Eyk, Koninkl. Akad. v. Wetenschappen, Seite 543. Amsterdam 1900

$$E_1 = \frac{0{\cdot}02\ T_1^{\,2}}{q_1} \quad \text{und} \quad E_2 = \frac{0{\cdot}02\ T_2^{\,2}}{q_2},$$

wenn q_1 und q_2 die Umwandlungswärmen sind von $\gamma \rightarrow \beta$ und $\gamma \rightarrow \alpha$. Bei sehr geringem Kohlengehalt ändern sich diese nur wenig, deshalb ist dann $q_2 > q_1$ und also $E_2 < E_1$, wie aus der Figur hervorgeht. Die Fortsetzung der Linie SO bis zur Axe würde auf einen Umwandlungspunkt von $\gamma \rightarrow \alpha$ bei etwa 830° hindeuten, wenn die Umwandlung von $\gamma \rightarrow \beta$ bei 890° ausblieb.

Die Kurve OS läuft von 770—690°. Hieraus würde folgen, dass alle Legierungen mit 0—0·35% C zwischen diesen Temperaturen eine graduelle Abscheidung von α-Eisen zeigen müssten, während die Legierungen mit 0·35—0·85% C dafür ein desto kleineres Gebiet aufweisen würden, je grösser ihr Kohlengehalt wäre. Aus Roberts-Austens Mitteilungen und Kurven ist nicht zu ersehen, in wie weit diese graduellen Umänderungen sich durch eine graduelle Wärmeentwickelung kundgegeben haben.

Dagegen scheint in allen Legierungen bis zu 0·85% C sehr deutlich die Umwandlung bei 690° aufzutreten. Auf die Art dieser Umwandlung ist bereits S. 457 und 461 gewiesen. Sie resultiert nicht durch eine neue plötzliche Änderung im Zustande des α-Eisens, ähnlich derjenigen bei O, wo das α-Eisen aus dem β-Eisen entstand, sondern durch den Zerfall der übriggebliebenen Mischkrystalle, welche bei 690° den Gehalt von 0·85% C bekommen haben.

Die Intensität dieser Umwandlung ist also am grössten bei den Mischungen mit 0·85% C, die sich vollständig in ein Konglomerat von 87% α-Eisen (Ferrit) und 13% Fe_3C (Cementit) umwandeln.

Bei den kohleärmeren Legierungen ist oberhalb 690° bereits α-Eisen ausgeschieden, so dass bei ihnen die Umwandlung nur einen Teil der Masse trifft. Daher hört sie auf, wenn man zu kleinerem Kohlegehalt übergeht, und deshalb ist die Wärmeentwickelung, die die Umwandlung begleitet, stets kleiner[1]). Nach Roberts-Austen hat man sie jedoch bei 0·07% C noch beobachten können (l. c. Seite 90). Die Horizontallinie SP erstreckt sich also wirklich bis an die Axe[2]), obwohl das reine α-Eisen selbst keine Umwandlung bei 690° aufweist.

Der Punkt S ist von Le Chatelier und Roberts-Austen mit

[1]) Bei 690° liegt die Sache also gerade umgekehrt wie bei 770°; dort nimmt die Wärmeentwickelung von M nach O ab.

[2]) Stead hat mikroskopisch noch Cementitkrystalle in Eisen mit nur 0·05% C konstatiert: Bericht R. A., Seite 54.

den eutektischen Punkten, welche bei der Erstarrung vieler flüssigen Gemische auftreten, speziell mit dem kryohydratischen Punkt einer Salzlösung verglichen worden.

Ebenso wie die kryohydratische Lösung bei der niedrigsten Temperatur total erstarrt zu einem innigen Gemisch von Eis und Salz, wandelt sich auch hier die eutektische feste Lösung um zu einem innigen Konglomerat von Ferrit und Cementit, worin nur starke Vergrösserung die abwechselnden Schichten beider Bestandteile sichtbar macht, und die darum als Ganzes wegen seiner perlmutterartigen Beschaffenheit Perlit genannt ist. Unter allen Sorten weichen Stahles ist er der am meisten homogene. Ebenso wie in den Mischungen mit mehr als 0·85% C neben dem Perlit freier Cementit auftritt, kommt bei niedrigem Gehalte stets mehr Ferrit vor, was auch in den mikroskopischen Bildern sehr gut hervortritt.

Nie muss aber aus dem Auge verloren werden, dass der Perlit keine einheitliche Phase ist, wie früher vielfach gemeint wurde, und wohl durch die Formel $Fe_{24}C$ ausgedrückt wird. Er besteht selber auch aus den zwei Phasen, die bei den kleineren und grösseren Kohlegehalten neben ihm vorkommen. Daher hat es auch nichts Wunderbares, dass unter besonderen Umständen die Perlitschichten zurücktreten, und mehr freier Cementit neben dem Ferrit auftritt, wie Herr Stead bei Stahlsorten mit weniger als 0·4% C, zumal bei sehr langsamer Abkühlung gefunden hat[1]). Hier hatten natürlich die wenigen Cementitkrystalle gute Gelegenheit, sich zu sammeln.

Aus demselben Grunde erklärt sich auch, warum in grösseren Stahlgegenständen mit weniger als 0·9% C die äusseren Teile viel mehr Ferrit enthalten als die inneren[2]). Letztere sind langsamer gekühlt; hier hat sich der Perlit oder eventuell Cementit angehäuft.

Diese kleineren Strukturverschiedenheiten können für die mechanischen Eigenschaften der unterschiedenen Legierungen von wesentlichem Interesse sein, vom Gesichtspunkte der Phasenlehre sind aber alle langsam gekühlten und also im stabilen Zustande sich befindenden Legierungen von 0 bis 2% C unterhalb 690° Konglomerate von Ferrit und Cementit.

3. Stabile und metastabile Phasen in den Legierungen mit weniger als 2% Kohlenstoff.

Wir kommen also infolge obiger Betrachtungen zum Resultat, dass unterhalb der Horizontallinie PSK sich das Gebiet des Systems Ferrit

[1]) Bericht, R. A., Seite 74. [2]) Bericht, R. A., Seite 95.

+ Cementit ausdehnt. Da dieser Phasenkomplex nach unserer Meinung auch bis zu 6·6% *C* besteht, so ist durch *NPSKL* seine Begrenzung gegeben. Wenn man ausserdem auf die Strukturelemente Acht nimmt, kann man dieses Gebiet noch in zwei Unterabteilungen zerlegen: *NPST* für Ferrit + Perlit und *TSKL* für Perlit + Cementit.

Auch für die anderen Phasenkomplexe, denen wir bei der Besprechung begegnet sind, können wir jetzt die Gebiete angeben.

So ist *GMO* das Gebiet für β-Eisen + γ-Mischkrystalle, *MOSP* dasjenige für α-Eisen + γ-Mischkrystalle. Zuletzt resultiert aus den genannten Betrachtungen, dass jetzt die Kurven *Aa*, *aE*, *ES*, *SO*, *OG* und die Axe das Gebiet der γ-Mischkrystalle umgrenzen. Hieraus ist für jeden Gehalt einer festen Lösung abzulesen, innerhalb welcher Grenze diese existenzfähig ist. Dazu braucht man für diesen Gehalt nur eine Vertikallinie zu ziehen und die Temperaturen ihrer Endpunkte im genannten Gebiete abzulesen.

Ebenso kann für jede Temperatur der Maximalgehalt der existenzfähigen Mischkrystalle abgelesen werden, indem man den Endpunkt einer für diese Temperatur innerhalb des Gebietes gezogenen Horizontallinie abliest.

Alles dieses gilt nur bei der Voraussetzung, dass in den verschiedenen Umwandlungen, die bei Überschreitung einer Grenzlinie auftreten sollten, keine Verzögerungen stattfinden.

Dergleichen Verzögerungen sind nun erfahrungsgemäss sehr leicht möglich, und können sowohl die Umwandlungen auf den Linien *GO*, *MO*, *OS*, *PS* als auf *ES*, *SK* sehr leicht ausbleiben und dadurch die Mischkrystalle von 0—2% *C* bis zur gewöhnlichen Temperatur bewahrt bleiben.

Hiermit hängen die technisch wichtigen Erscheinungen vom Härten und Anlassen von Stahl zusammen, die so deutlich in ihrem Zusammenhang von Le Chatelier in seiner zitierten Abhandlung erklärt sind. Die späteren Untersuchungen von Roberts-Austen haben diese Einsicht noch erhärtet.

Nach dieser Auffassungsweise enthält der gehärtete Stahl den Kohlenstoff vollkommen im Zustande der Mischkrystalle, und es setzt sich dieses Gebiet bis zur gewöhnlichen Temperatur fort, wenn man nur durch rasche Abkühlung die unterschiedenen Umwandlungsgebiete ungehindert passiert. Man sieht nun leicht aus der Figur, dass der Anfangspunkt der Abschreckung des heissen kohlehaltigen Eisens höher gelegen sein muss als die Linien *GOS* und *SE*, so dass er am niedrigsten liegt für 0·85% *C* (690°) und nach beiden Seiten sich erhöht.

Die Untersuchungen (speziell von Osmond) haben auch gelehrt, dass es nicht nötig ist, das Abschrecken an der frisch erstarrten Masse stattfinden zu lassen, sondern dass auch die langsam gekühlten Legierungen wieder vollkommen in den Zustand von γ-Mischkrystallen sich zurückverwandeln, wenn man sie nur erhitzt bis zu den mit dem Kohlegehalt stimmenden Punkte einer dieser Linien und von dort ab rasch kühlt [1]).

Bei dieser raschen Abkühlung scheint die Linie *PSK* am wenigsten leicht überschritten werden zu können, denn wenn die Kühlung nicht rasch genug geschieht, kann bei mehr oder weniger unterhalb 690° gelegenen Temperaturen die Umwandlung der γ-Mischkrystalle in α-Eisen + Cementit so plötzlich stattfinden, dass durch die entbundene Wärme die Temperatur sehr merkbar steigt (Rekalescenzerscheinung entdeckt von Barrett 1893).

Die Temperaturerhöhung beweist natürlich, dass die Linie *PSK* bereits überschritten war, sonst hätte nur Temperaturstillstand während der Umwandlung beobachtet werden können. Diese Temperaturerhöhung ist völlig mit derjenigen zu vergleichen, welche auch bei vielen Metallen, zumal edlen, bei ihrer Erstarrung beobachtet wird, und die zuerst durch van Riemsdyk der Unterkühlung zugeschrieben wurde, was neulich durch Roberts-Austen [2]) scharf bewiesen wurde.

Le Chatelier weist auf den Umstand hin, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit unterhalb *PSK* zuerst mit absteigender Temperatur wächst, danach abnimmt, so dass sie etwa bei 600° ihren grössten Wert bekommt und unterhalb 200° sehr schnell abnimmt. Auch dieser Umstand stimmt vollkommen mit dem Befund bei allen Umwandlungen, die bei bestimmter Temperatur sowohl zwischen flüssigen und festen Phasen als zwischen festen Phasen allein stattfinden, überein. Bei Überschreitung in der Richtung nach unten findet sich stets eine Temperatur, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit ein Maximum erreicht. Für die Umwandlung an einem Metall ist das erste Beispiel jüngst in meinem Laboratorium durch die Herren Cohen und van Eyk [3]) gebracht worden, welche ein Maximum bei der Umwandlung des Zinns konstatierten.

Mit dem Maximum bei den Eisen-Kohlelegierungen hängt die Möglichkeit des Anlassens des gehärteten Stahles zusammen. Wenn man

---

[1]) Natürlich werden dickere Stahlstücke im Inneren stets langsamer abkühlen als an der Aussenseite, so dass im Inneren stets teilweise die Umwandlung stattfinden wird, der Kern also weicher ist als die Hülle (Roberts-Austen, Bericht, Seite 66).

[2]) Proc. Roy. Soc. **63**, 447 (1898).

[3]) Diese Zeitschr. **30**, 617 (1899) und **33**, 57 (1900).

nämlich gehärteten Stahl längere Zeit auf Temperaturen zwischen 200° und 600° erhitzt, wird in diesem Gebiete die Umwandlung der harten Mischkrystalle im weichen Konglomerat von α-Ferrit + Cementit wieder anfangen. Je länger die Dauer der Erhitzung, und je näher die Temperatur an + 600° liegt, desto vollständiger wird diese Umwandlung sein. Bei darauffolgender Abkühlung wird auch dieser Zustand partieller Umwandlung wieder fixiert, wiewohl er teilweise metastabil ist.

§ 4. Andere Ansichten und Phasen.

Bei den bisherigen Betrachtungen habe ich mich so viel wie möglich an die bestehenden Anschauungen angeschlossen und versucht, sie zu einem einheitlichen Ganzen zu vereinigen. Es ist aber über einen Teil der Umwandlungen noch eine andere Ansicht möglich, und weiter kommen ausser den behandelten noch andere Strukturelemente vor, über die ich meine Meinung sagen möchte.

1. Andere Ansicht über die Umwandlungen in Legierungen mit 0—0·85 % C.

Bei den oben entwickelten Ansichten wurde mit Roberts-Austen und anderen Autoritäten angenommen, dass die Löslichkeit von Kohle in β- und α-Eisen gleich Null gesetzt werden konnte, so dass sich aus den γ-Mischkrystallen reines β-Eisen und nachher oder aus Lösungen stärkerer Konzentration reines α-Eisen absetzte.

Die andere Ansicht, dass in β- und α-Eisen auch noch Kohlenstoff in fester Lösung sich befinden kann, ist aber, wie ich meine, durch die Versuche noch nicht gänzlich ausgeschlossen, daher ich die Verhältnisse bei dieser Voraussetzung auch noch kurz angeben will. Sie werden durch Fig. 4 dargestellt. Diese Figur ist von mir als logische Entwickelung meiner Abhandlung über Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen[1]) konstruiert worden, worin ich mich aber auf den Fall beschränkt hatte, dass jede Komponente nur eine Umwandlung im festen Zustande erleidet.

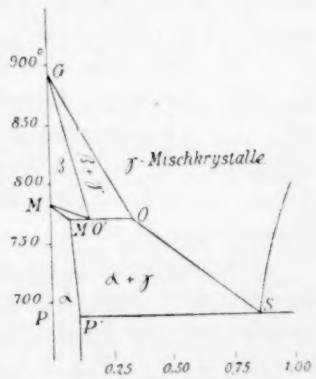


Fig. 4.

Zur Kurve GO gehört jetzt eine zweite Kurve GO'; die Punkte

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 413 (1899).

beider auf einer Horizontallinie geben die Kohlegehalte der Mischkrystalle mit γ-, resp. mit β-Eisen an, die bei derselben Temperatur nebeneinander bestehen können. Ebenso gelten MO' und MM' für die Mischkrystalle mit β- und α-Eisen, OS und $M'P'$ für diejenigen mit γ- und α-Eisen.

Ich beschränke mich jetzt auf die Andeutung, in welcher Weise die Erscheinungen bei Abkühlung verschieden konzentrierter γ-Mischkrystalle abweichen vom Verhalten, das aus Roberts-Austens Figur gefolgert wurde. Man sieht die Folgerungen wieder am besten ein, wenn man sich für die verschiedenen Konzentrationen Vertikallinien durch die Figur gezogen denkt.

Ich habe — willkürlich — den Punkt O' bei 0·15 % C und M' bei 0·05 % C angenommen. Für alle Legierungen mit weniger als 0·15 % C vollzieht sich jetzt die Umwandlung $\gamma \rightarrow \beta$ vollständig im Temperaturintervall zwischen den Kurven GO und GO'; daher ist dieses Intervall desto kleiner, und also der Umschlag desto ausgesprochener, je kleiner der Kohlegehalt ist, während in Fig. 3 (siehe S. 462) die Umwandlung für alle Konzentrationen gleichmässig verteilt war.

Für die Legierungen mit 0·15—0·35 % C ist die Umwandlung teilweise, indem zuletzt ein Konglomerat von β-Mischkrystallen mit 0·15 % (O') und γ-Mischkrystallen mit 0·35 % (O) entsteht.

Die Umwandlung von β- in α-Eisen findet jetzt nicht bei einer Temperatur statt, wie in Fig. 2, sondern teilweise längs der Kurven $M'O'$ und MM' bei Temperaturen, die in der Fig. 4 von 780° (angenommen für reines β-Eisen) bis 770° für Mischkrystalle mit 0·05 % herabgehen. Von 0·05—0·35 % geschieht jetzt wie früher die Umwandlung β—α bei 770°. Die Art dieser Umwandlung ist aber jetzt geändert. Bei 770° können wir Konglomerate haben von α-Mischkrystallen 0·05 % (M') mit β-Mischkrystallen 0·2 % (O'), oder von diesen mit γ-Mischkrystallen 0·35 % (O). Nach der Umwandlung resultieren nur Konglomerate von α-Mischkrystallen 0·05 % + γ-Mischkrystallen 0·35 %. Die Umwandlung ist also:

β-Krystalle 0·2 % $\rightleftharpoons$ α-Krystalle 0·05 % + γ-Krystalle 0·35 %.

Deshalb wird jetzt die Intensität der Umwandlung bei 0·2 % C am grössten sein und beiderseits abnehmen, während die Wärmeentwickelung bei 770° in Fig. 2 von 0—0·35 % abnehmen musste.

Die Resultate der Abkühlungsversuche bei Legierungen mit 0—0·35 % sind durch Roberts-Austen nicht detailliert genug angegeben, um daraus abzuleiten, ob sie mehr mit Fig. 3 oder mit Fig. 4 übereinstimmen. Ich glaube einige Andeutung dafür zu finden, dass die Umwandlung

$\gamma \rightarrow \beta$ bei kleinem C-Gehalt sehr deutlich ist, und die Umwandlung bei 770° von kleinen C-Gehalten ausgehend zuerst zunimmt: dieses würde eine Stütze für Fig. 4 sein. Ich halte aber die bis jetzt bestimmten Abkühlungskurven nicht für sicher genug, um eine Entscheidung zu treffen, und fürchte sogar, dass vorläufig keine grössere Genauigkeit zu erreichen ist. Die Umwandlungen in festen Phasen haben bis jetzt niemals erlaubt, die Grenzen festzustellen, falls die Umwandlung sich über ein gewisses Temperaturgebiet erstreckt.

Ich habe daher die ganze Frage nur behandelt, um aufmerksam zu machen auf die komplizierten Verhältnisse, welche bei feineren Untersuchungen vielleicht einmal zu Tage treten werden.

In Fig. 4 sind also drei neue Gebiete erschienen: GMO' für β-Mischkrystalle, $PMM'P'$ für α-Mischkrystalle, $MM'O'$ für $\beta + \alpha$-Krystalle.

Im Gebiete $P'M'OS$ sind α-Mischkrystalle statt reines α-Eisen neben γ-Krystallen aufgetreten; weil aber ihr Gehalt sehr gering ist, ist die Umwandlung bei Temperaturerniedrigung fast ungeändert geblieben.

Die Umwandlung bei 690° erstreckt sich jetzt nur bis P' statt bis P, und daher findet sie nach dem Schema statt:

$$\gamma\text{-Krystalle } S \rightarrow \text{Cementit} + \alpha\text{-Krystalle } P'.$$

Auch hier ist die Änderung verglichen mit Fig. 2 nur gering.

2. Andere Bestandteile.

Bis jetzt haben wir versucht, in den gekühlten Legierungen für folgende Strukturelemente: Ferrit, Martensit, Cementit, Graphit einen Platz zu finden. Beschrieben sind weiter noch Sorbit, Troostit und Austenit.

Über diese letzteren sind die Meinungen der Autoritäten nicht eindeutig und so unbestimmt, dass es mir nicht möglich gewesen ist, zu einer einigermassen plausibeln Anweisung ihrer Plätze im System zu gelangen.

Sorbit wird bisweilen mit Perlit gleich gestellt, anderswo wieder modifizierter Cementit genannt. Troostit scheint nur in Stahl mit niedrigem Kohlegehalt sich bei starker Kühlung zu bilden. Roberts-Austen (Bericht S. 56) nennt ihn auch modifizierten Cementit. Ob beide wirklich neue Phasen sind oder eigenartig umgeänderte Krystallformen anderer Bestandteile oder vielleicht aus weiteren Umwandlungen bei Temperaturen unterhalb 600° hervorgehen, welche nach Austen noch möglich scheinen; ich will dieses alles dahinstellen und der Zukunft überlassen, diese Bestandteile zu streichen oder zu erklären.

In letzter Zeit ist aber vielfach Austenit als Bestandteil erwähnt worden, der oft neben Martensit in sehr stark gekühlten Stahlsorten mit einem Kohlegehalt in der Nähe von 1·5% vorkommt.

Es wäre nicht unmöglich, diesem Bestandteil einen Platz im System anzuweisen: ich will daher hierüber einige Andeutung geben. Da er nur bei starker Abkühlung erhalten werden kann, scheint er ebenso wie Martensit bei gewöhnlicher Temperatur eigentlich metastabil zu sein. Dieser Umstand und sein Auftreten neben Martensit machen es wahrscheinlich, dass er noch eine besondere Art Mischkrystalle bildet, die nur bei höheren Kohlegehalten auftreten. Zweierlei Voraussetzungen können hierbei gemacht werden.

Entweder ist der besondere Zustand des Eisens, welcher in diesen Mischkrystallen auftritt, innerhalb gewisser Temperaturen stabil, oder er ist im freien Zustande nicht stabil.

Im ersten Falle sind wir darauf angewiesen, eine Beziehung mit einer Umwandlung zu suchen, welche in der Gegend von 1300—1400° noch im Eisen stattzufinden scheint, und welche von Osmond und Wrightson (R. A. Bericht S. 87—88) angenommen wird. Wir wollen die neue Eisenmodifikation δ-Eisen nennen, und wenn wir einen Umwandlungspunkt A' zwischen γ- und δ-Eisen annehmen, würde bei 1350° der Zusammenhang der Erscheinungen wie in Fig. 5 aussehen können. Hierbei ist angenommen, dass sich aus den geschmolzenen Legierungen mit wenig Kohle zuerst γ-Mischkrystalle abscheiden (Kurven AB' und AD'), dass diese sich aber umwandeln in δ-Mischkrystalle (Kurven $A'D'$ und $A'C'$) bei Temperaturen, die von etwa 1350—1250° gehen, und dass bei 1250° (Linie $C'D'B'$) alle γ-Krystalle sich in δ-Krystalle + Lösung transformieren.

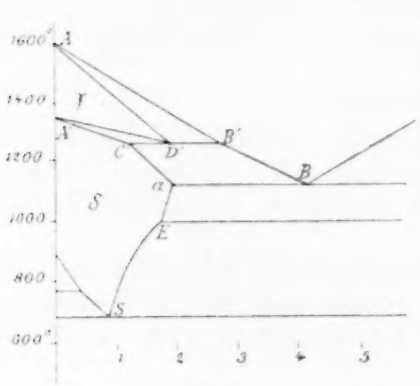


Fig. 5.

Um die Nichtexistenz des Austenits (δ) bei geringem Kohlegehalt zu erklären, müsste man dann annehmen, dass die Umwandlung auf $A'D'$ und $A'C'$ immer ausblieb. Um die Koëxistenz beider in der Gegend von 1·5% C zu erklären, wäre dagegen nötig, dass die Um-

wandlung auf $C'D'B'$ stets und doch nur teilweise stattfand, und sich dadurch bei niedriger Temperatur die γ-Form unbedingt halten liess.

Man kann ebenso gut die Sache umkehren und δ oberhalb A' annehmen und γ darunter. Dann wären wieder andere Voraussetzungen nötig, die ebenso willkürlich scheinen. Von der Linie $C'D'B'$ ist nichts bemerkt worden; wohl konnte in der Kurve AB bei B' ein kleiner Knick angenommen werden. Die Genauigkeit der Versuche und ihr Umfang ist aber nicht gross genug, um hieraus etwas zu schliessen. Wünschenswert wären thermische oder dilatometrische Versuche, um die Existenz der Kurven $A'D'$ und $A'C'$ zu entdecken. Nicht unmöglich scheint es aber nach Wrightsons Angabe, dass wir es bei A' nicht mit einer scharfen Umwandlung zu thun haben, sondern, dass es sich hier um eine graduelle Zustandsänderung über ein grösseres Temperaturintervall handelt.

Ich glaube daher, dass eine zweite Art des Zusammenhanges mehr Wahrscheinlichkeit bietet; nämlich eine solche, welche die Abscheidung von Austenitmischkrystallen aus kohlereicheren Lösungen annimmt, welche keiner im reinen Zustand stabilen Modifikation des Eisens entsprechen. Ich habe bereits früher[1]) darauf gewiesen, dass gewisse Salzkombinationen auf die Möglichkeit solcher Erstarrungstypen hinweisen. Der Zusammenhang wäre dann etwa wie in Fig. 6.

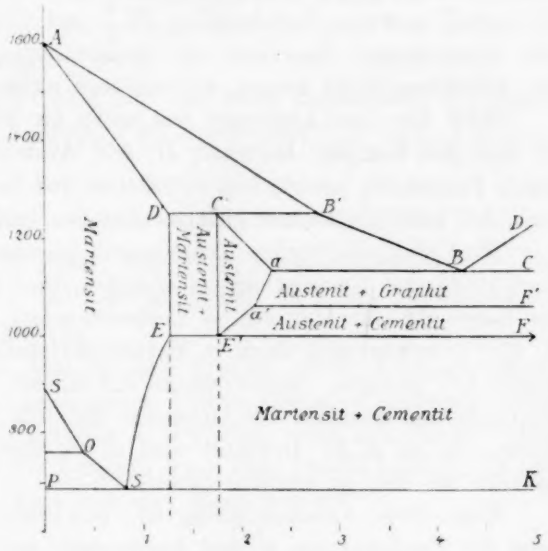


Fig. 6.

Längs der Kurve AB' fände die Erstarrung zu Martensitmischkrystallen, längs der Kurve $B'B$ dagegen zu Austenit statt.

Die Serie Mischkrystalle wäre dann nicht ununterbrochen, sondern bei etwa 1250° wäre dann der Übergang von Martensit D' zu Austenit

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 406 (1899).

C'. Diese Punkte wären dann nach Osmonds Untersuchung auf etwa 1·3 und 1·8 % C zu stellen[1]). In solcher Weise würde man aus Schmelzen mit 0—2·8 % C Martensit mit 0—1·3 % C (AD') bekommen, und aus Schmelzen mit 2·8—4·3 % C Austenit mit 1·8 — vielleicht 2·3 % ($C'a$). Hieraus würde ein Stillstand in der Abkühlung bei der Erstarrung folgen für die Mischungen mit 1·3—2·8 % C, und eine totale Erstarrung bei 1250° für die Mischungen 1·3—1·8 % C.

Die bisherigen Untersuchungen haben einen Haltepunkt auf der Linie $D'C'B'$ bis jetzt nicht aufgedeckt, aber sie sind vielleicht zu unvollständig gewesen.

Die Punkte D' und C' sollen die Martensit- und Austenitmischkrystalle angeben, welche nebeneinander bestehen können. Alle intermediären Gemische bestanden dann aus einem Konglomerat beider, ebenso wie Osmond dieses meint gefunden zu haben. Ich habe von D' und C' aus zwei Vertikallinien $D'E$ und $C'E'$ nach unten gezogen, also angenommen, dass sich die Konzentration beider Mischkrystalle bei Abkühlung nicht ändert, weil darüber nichts bekannt ist.

Wird nun eine Legierung mit mehr als 1·3 % C rasch abgekühlt, so wird der Komplex Martensit D' und Austenit C' bis zur gewöhnlichen Temperatur unverändert beibehalten und kann daher, wie Osmond fand, bei 1·57 % etwa aus gleichen Anteilen beider bestehen.

Wird aber ein solches Konglomerat langsam gekühlt, so steht bei etwa 1000° eine Umwandlung zu erwarten, weil die Linie $D'E$ dort auf die Kurve SE für Martensit + Cementit stösst. Die Austenitkrystalle E' (1·8 %) werden sich dann in Martensitkrystalle E (± 1·3 %) und Cementit (F) zerlegen. Daher würde das Gebiet der Konglomerate von Martensit und Austenit bei langsamer Kühlung sich nicht weiter ausdehnen als bis $E'E$. Darunter wird es zu Martensit + Cementit und nachher bei 690° zu Perlit + Cementit[2]).

Wenn diese Annahme gültig ist, beeinflusst sie auch die Auffassung der Erscheinungen in den Legierungen mit mehr als 2 % C. Die

[1]) Compt. rend. **121**, 684 und **128**, 1396.

[2]) Aus dieser Annahme wird deutlich, warum das Abschrecken der Legierungen von einer Temperatur oberhalb 1000° stattfinden muss, wenn man Austenit behalten will.

Merkwürdigerweise scheinen aber die Umwandlungen, welche bei dieser Härtung ausbleiben, dennoch wieder stattzufinden, wenn man die Legierung in flüssiger Luft kühlt (Osmond). Die Gegenwart des Austenits hat also die Temperatur der maximalen Umwandlungsgeschwindigkeit, welche bei etwa 1 % C bei 600° liegt, stark erniedrigt. Siehe über ähnliche Änderungen bei der Umwandlung des Zinns: Cohen, Diese Zeitschr. **33**, 57 (1900).

Erstarrung in B wäre dann nicht eine Erstarrung zu Martensit + Graphit, sondern zu Austenit + Graphit: Gebiet $Baa'F'$. Auf der Linie $a'F'$ fände darauf die Cementitbildung aus Austenit + Graphit statt und auf der Linie EF die Zerlegung von Austenit in Martensit + Cementit. Da der Zustand aller dieser Legierungen bei höheren Temperaturen (siehe § 2) noch nicht fest genug steht, ist vorläufig Raum genug für die gemachten Voraussetzungen, und in den langsam gekühlten Legierungen kommt alles auf das nämliche Resultat hinaus, nämlich, als ob wir gar keinen Austenit angenommen hätten.

Zu den genannten Gebieten würde sich zuletzt noch das Gebiet $C'aa'E'$ für homogene Austenitkrystalle hinzufügen. Da Osmond bemerkt hat, dass in den höheren Kohlegehalten als 1·6% der Austenit sogar bei rascher Kühlung sehr leicht Cementit ausscheidet und dadurch selbst an Menge abnimmt, wird es wohl unmöglich sein, jemals reine Austenitkrystalle bei gewöhnlicher Temperatur zu bekommen, wie solches für Martensit so leicht gelingt.

Das Gebiet $C'aa'E'$ wäre also nur durch Bestimmung der Grenzkurven bei langsamer Abkühlung zu konstatieren.

§ 5. Übersicht der Phasen und ihrer Komplexe.

Schliesslich erübrigt noch, eine kurze Zusammenstellung der Existenzgebiete der Phasen und Phasenkomplexe zu geben, so weit es sich um stabile Zustände handelt.

Dazu erinnere ich, dass wir hier Systeme zweier Komponenten betrachten, alles bei atmosphärischem Druck, also p = konstant. Daher haben wir invariante Systeme zu erwarten, wenn drei Phasen zusammen sind, monovariante Systeme, wenn zwei Phasen koëxistieren, und divariante Systeme, wenn nur eine Phase vorliegt.

Divariante Systeme:

In Fig. 2 sind davon zwei Beispiele vorhanden. Erstens: die geschmolzenen Legierungen, wobei sowohl Konzentration wie Temperatur variabel sind. Gebiet: Raum oberhalb AB und BD.

Zweitens die festen Lösungen: Martensit. Gebiet: der Raum, begrenzt durch die Vertikalaxe und die Kurven Aa, aE, ES, SO und OG.

In Fig. 6 sind die Grenzen letzteren Gebietes: AD', $D'E$ u. s. w., und kommt als drittes divariantes System der Austenit dazu; Gebiet: $C'aa'E'$.

Monovariante Systeme:

In allen folgenden Systemen zweier Phasen können für jede Temperatur die beiden Phasen nur ganz bestimmte Zusammensetzung haben. Beim Cementit, Fe_3C, bleibt diese gleich, bei allen anderen wechselt sie. Die koëxistierenden Phasen liegen hier für jede Temperatur auf einer Horizontallinie. In Fig. 2 haben wir:

1. Schmelze + Martensit: ABa.
2. Schmelze + Graphit: DBC.
3. Martensit + Graphit: $CBaEFH$.
4. Cementit + Graphit: $HFLR$.
5. Martensit + Cementit: $FESK$.
6. β-Eisen + Martensit: GOM.
7. α-Eisen + Martensit: $MOSP$.
8. α-Eisen (Ferrit) + Cementit: $PSKLTN$.

Letzteres Gebiet kann in zwei andere zerfallen, wenn man dem eutektischen Gemisch mit 0·85% C den besonderen Namen Perlit giebt. Dieser mikroskopische Bestandteil ist also der einzige, der nicht mit einer Phase identisch ist.

Für die Fig. 6 wurden folgende Systeme geändert:

1. Schmelze + Martensit: $AB'C'D$.
3. Austenit + Graphit: $CBaa'F'$.
5. Martensit + Cementit: $FE'ESK$

und kommen folgende Systeme neu hinzu:

9. Austenit + Cementit: $F'a'E'F$.
10. Austenit + Martensit: $C'D'EE'$.

Invariante Systeme:

In Fig. 2 haben wir deren vier. Die einzige Temperatur, wobei sie koëxistieren können, zeigt bei zwei den Charakter einer eutektischen Temperatur, bei den anderen einer Umwandlungstemperatur. Die Gleichungen drücken die Umwandlungen bei Wärmeabfuhr aus zwischen den drei Phasen:

A. Eutektische Temperaturen:

1130°: Schmelze 4·3% → Martensit 2% + Graphit.
690°: Martensit 0·85% → Ferrit + Cementit.

B. Umwandlungstemperaturen:

1000°: Martensit 1·8% + Graphit → Cementit.
770°: β-Eisen → α-Eisen (neben Martensit 0·35%).

In Fig. 6 haben wir:

A. Eutektische Temperaturen:

1130°: Schmelze 4·3% → Austenit 2·3% + Graphit.
1000°: Austenit 1·8% → Martensit 1·3% + Cementit.
690°: ähnlich wie oben.

B. Umwandlungstemperaturen:

1250°: Martensit 1·3% + Schmelze 2·8% → Austenit 1·8%.
1060°, Austenit 2·3% + Graphit → Cementit.
770°: ähnlich wie oben.

Wenn also bei gewöhnlicher Temperatur über eine Reihe von Temperaturen, z. B. Graphit, Ferrit und Cementit nebeneinander bestehen, muss eine dieser Phasen metastabil sein; bekanntlich ist das in dieser Mischung der Graphit.

Perlit kann dagegen wohl neben Ferrit und Cementit vorkommen, weil er selbst nichts anderes ist als ein Konglomerat dieser beiden.

§ 6. Zustand des Kohlenstoffs in den Mischkrystallen und Einfluss desselben auf seine Diffusion.

1. Anwendung der Lösungsgesetze. Baron Jüptner[1]), Roberts-Austen[2]) und Stansfield[3]) haben versucht, die Gesetze der verdünnten Lösungen anzuwenden zur Bestimmung der Molekulargrösse des Kohlenstoffs in flüssiger sowohl als in fester Lösung.

Ersterer kommt dabei zum Resultat, dass in flüssigem Stahl der gelöste Kohlenstoff je nach der Temperatur und der Konzentration Moleküle mit 2—2·5 Atomen bilden soll. Stansfield bemerkt ganz richtig, dass diese Rechnungsweise nur gilt, wenn das Eisen sich kohlefrei ausscheidet, und dass diese Zahl sich erniedrigen wird, wenn sich bei der Erstarrung eine feste Lösung bildet. Er vermutet sogar, dass der gelöste Kohlenstoff wohl einatomig sein könnte, wenn die festen Krystalle halb so viel Kohlenstoff enthalten als die Schmelze, woraus sie entstehen.

Die genauere Rechnung für den gleichen Fall ist erst durch die Formel von Rothmund[4]) möglich geworden, welche von Reinders[5]) zuerst am System: $HgBr_2 + HgJ_2$ bestätigt wurde. Sie lautet:

---

[1]) loc. cit. Seite 2 und Journ. Iron and Steel Institute 1899, Nr. 1.
[2]) Journ. Iron and Steel Institute 1899, Nr. 1.
[3]) Ebenda.
[4]) Diese Zeitschr. **24**, 705 (1897).
[5]) Diese Zeitschr. **32**, 534 (1899).

$$t_0 - t_1 = E\frac{c_1 - c_2}{m},$$

worin t_0 den Schmelzpunkt des Eisens, t_1 die niedrigere Temperatur, bei der eine Schmelze mit c_1 % Kohlenstoff feste Krystalle mit c_2 % Kohlenstoff ausscheidet. Gemeint sind hiermit die zuerst ausgeschiedenen Krystalle oder, besser gesagt, diejenigen, welche bei $t_1°$ mit der Schmelze c_1 in Gleichgewicht sein können.

E ist die Erniedrigungskonstante, welche gleich $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$ ist, worin $T = 273 + t_0$ und W die Schmelzwärme in Kalorien pro Gewichtseinheit. E ist bei Abscheidung von reinem Eisen die Erniedrigung durch 1 Mol Kohlenstoffs gelöst in 100 g Eisen.

Alle Berechnungen, die ausgeführt sind, leiden nun an dem Mangel, dass W nicht genau bekannt ist. Setzen wir seinen Wert aber mit den anderen Forschern auf 20 Kalorien, so wird $E = 3273°$.

Nun scheint die Kurve AB von $1600 - 1250°$ geradlinig zu sein. Wenn nun die noch unbekannte Kurve Aa bis $1250°$ auch geradlinig ist, so folgt daraus, dass der Kohlenstoff in fester sowohl wie in flüssiger Lösung die nämliche Molekülgrösse hat, und man kann letztere wie folgt berechnen:

$$m = E\frac{c_1 - c_2}{t_0 - t_1}.$$

Nun ist für $t_1 = 1250°$ $c_1 = 2{\cdot}85$% (Punkt s), und wenn die Lage von Aa in Fig. 2 richtig ist, ist $c_2 = 1{\cdot}50$% (Punkt r). Daher: $m = 3273 \times \frac{2{\cdot}85 - 1{\cdot}50}{1600 - 1250} = 12{\cdot}62$. Also wäre der Kohlenstoff in flüssiger Lösung einatomig, wenn die Linien As und Ar von $1600 - 1250°$ gerade sind. Ich komme also zum nämlichen Resultat wie Stansfield.

Wenn dem so ist, so folgt aber zu gleicher Zeit, dass der Kohlenstoff in dem sich zwischen 1600 und 1250° ausscheidenden Mischkrystallen auch im einatomigen Zustande sich befindet.

Die Sicherheit dieses Resultats kann aber noch gefährdet werden durch spätere Änderungen im Wert der Schmelzwärme und in der Lage von Ar. Weiter muss noch bemerkt werden, dass man für sehr verdünnte Lösungen statt C ebensogut Fe_3C als die Form annehmen könnte, worin der Kohlenstoff gelöst vorkommt. Solange der Kohlenstoffgehalt z. B. etwa unterhalb 0·5% bleibt, ist die gelöste Molekülzahl auf 100 g Eisen nur sehr wenig von der Zahl verschieden, welche man bei der Annahme bekommt, dass der Kohlenstoff als Fe_3C gelöst ist. Weil Fe_3C aber fünfzehnmal so schwer ist, nimmt die hierauf berechnete molekulare

Konzentration bei grösseren Konzentrationen viel schneller zu als die auf C berechnete und fällt auch viel früher aus dem Gebiete der verdünnten Lösungen. Der geradlinige Verlauf der Kurve As bis zu 2·85% C wäre also eine Stütze für die Annahme, dass der Kohlenstoff als solcher und atomistisch gelöst ist und nicht als Fe_3C.

Die abweichende Richtung von 1250 — 1130° kann sowohl gedeutet werden dadurch, dass die Lösungsgesetze nicht mehr gültig sind (Punkt B enthält bereits 1 Atom C auf nur 4·8 Atome Fe), als dadurch, dass (Figur 6) sich hier andere Mischkrystalle (Austenit) abscheiden, worin also eine andere Eisenmodifikation mit anderem Schmelzpunkt anderer Schmelzwärme und also anderem E-Wert enthalten ist. Weil hierüber sowie über die genaue Lage der Kurve $r'a$ (Fig. 2) oder $C'A$ (Fig. 6) nichts mit Sicherheit bekannt ist, sind alle Rechnungen verfrüht.

In zweiter Linie hat man versucht, über den Zustand des Kohlenstoffs in den γ-Mischkrystallen Auskunft durch eine Rechnung zu erhalten, die sich auf die Erniedrigung des Umwandlungspunktes des γ-Eisens in β-Eisen gründet. Baron Jüptner hat dabei übersehen, dass in der Formel für die Erniedrigungskonstante:

$$E = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$$

T und W jetzt die Temperatur des Umwandlungspunktes des reinen Eisens (890 + 273) und die Umwandlungswärme $\gamma \rightarrow \beta$ bedeuten. Letztere ist vorläufig von Roberts-Austen und Stansfield zu 2·86 Kal. bestimmt worden, ohne sehr genau bekannt zu sein. Berechnet man nach diesen Werten E, so bekommt man dafür 9460. Um diesen Betrag würde also die Umwandlungstemperatur erniedrigt werden, wenn ein Molekül in 100 g γ-Eisen gelöst wäre.

Die Formel $t_0 - t_1 = E\frac{c}{m}$ wäre nun anwendbar, wenn das sich ausscheidende β-Eisen wirklich kohlefrei ist. Nehmen wir zuerst an, dass auch zwischen 890 und 770° (GO) der Kohlenstoff als solcher in den Mischkrystallen anwesend ist. Da GO ziemlich genau eine gerade Linie ist, kommt für m stets derselbe Wert heraus. Für $t_1 = 770°$ ist $c = 0{\cdot}35$, und beide Werte substituierend, finden wir für $m = 27{\cdot}6$. Also sollte der Kohlenstoff bei diesen Temperaturen als C_2 in den Mischkrystallen vorkommen.

Roberts-Austen hat statt dessen angenommen, dass der Kohlenstoff als Fe_3C gelöst ist, und berechnet, dass er als $2(Fe_3C)$ vorkommt.

Weil die Kurve GO auf sehr kleine Konzentrationen beschränkt ist, die Rechnung eben so gut für $2(Fe_3C)$ wie für $2C$ stimmt, so ist hierzwischen nicht zu entscheiden.

Es hat also jedenfalls den Anschein, als ob der Kohlenstoff in den Mischkrystallen bei niedriger Temperatur in komplizierteren Molekülen vorkommt, als nahe an der Schmelztemperatur.

Natürlich ist eine solche Änderung in festen Mischkrystallen nicht unmöglich, wiewohl weniger wahrscheinlich als in flüssigen Lösungen.

Wenn aber die Sachlage nicht durch Fig. 2, sondern durch Fig. 4 dargestellt wird, so dass auch das β-Eisen Kohlenstoff gelöst enthält, müssen wir zur Berechnung wieder zur Formel:

$$t_0 - t_1 = E\frac{c_1 - c_2}{m}$$

greifen. Nehmen wir für den Punkt O' bei 770° den Wert 0·20% C an, so würden wir haben:

$$890 - 770 = 9460 \times \frac{0{\cdot}35 - 0{\cdot}20}{m},$$

woraus $m = 11{\cdot}8$.

Wäre also Fig. 4 der Ausdruck für die wirklichen Verhältnisse, und stimmte O' mit dem Wert 0·20 überein, so würde aus den Kurven GO und GO' auch wieder auf die Einatomigkeit des gelösten Kohlenstoffs, jetzt sowohl im γ- als im β-Eisen, zu schliessen sein.

Auch die Kurve OS wäre noch zu verwerten. Hier gilt die Umwandlung von γ- in α-Eisen. In der Formel für E wäre also zu substituieren für T die Umwandlungstemperatur von reinem γ- in α-Eisen. Diese ist nun wohl nicht bekannt, kann aber mit genügender Genauigkeit aus der Verlängerung der Linie SO auf 830° geschätzt werden. Die Umwandlungswärme $\gamma - \alpha$, welche sich zusammensetzt aus den Umwandlungswärmen $\gamma - \beta = 2{\cdot}86$ Kal. und $\beta - \alpha$, ist aber, weil letzterer Wert unbekannt ist, nicht zu benutzen.

Aus allen diesen Betrachtungen geht genügend hervor, wie unsicher alle unsere Schlüsse über die Molekülgrösse des im flüssigen und festen Zustande gelösten Kohlenstoffs sind.

2. Diffusion von Kohlenstoff in Eisen.

An den 5. Bericht von Roberts-Austen hat sich eine Diskussion zwischen diesem Autor und Stansfield einerseits und Professor Arnold aus Sheffield andererseits geknüpft. Letzterer meint, es folge aus den Kurven der Fig. 1, dass keine Diffusion von Kohle in Eisen unterhalb

Punkt G stattfindet, weil Kohle in α- und β-Eisen praktisch nicht löslich ist.

Dagegen fand er, dass die Diffusion bereits bei etwa 750° anfing, sich bis zu einer Konzentration von 0·9 % fortsetzte, welche praktisch bis 900 und 950° konstant blieb, um dort bis etwa 2 % anzusteigen.

Roberts-Austen und Stansfield meinen hingegen, dass die Diffusion bereits oberhalb P anfangen könne, also bei etwa 700°, weil dann durch den Kohlenstoff eine Umwandlung von α- oder β-Eisen in γ-Eisen stattfinden kann. Weiter meinen sie, dass die von Arnold erhaltenen Grenzen so ziemlich mit ihrer Kurve SE übereinstimmen, welche auch als die Löslichkeitskurve des Kohlenstoffs betrachtet werden kann, und welche bis zu 900° sich wenig, danach sehr stark ändert.

Ich finde die Übereinstimmung nicht ganz schön; die Abweichungen wären aber leicht aus der Unsicherheit über die höchste Grenze der Diffusion und der Schwierigkeit zu erklären, die hohen Temperaturen konstant zu halten.

Was die Möglichkeit der Umwandlung unterhalb G betrifft, stimme ich den genannten Autoren aus theoretischen Gründen bei, wiewohl praktisch Professor Arnold darin recht haben kann, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unterhalb 750° unmerkbar klein ist. Die Möglichkeit der Umwandlung wird aber besser eingesehen, wenn man wieder die Bildung flüssiger Lösungen in Vergleich zieht.

Nehmen wir als Beispiel Wasser und *NaCl*. Punkt G ist dann zu vergleichen mit dem Gefrierpunkt des Wassers, Punkt S mit dem kryohydratischen Punkt. Bringt man nun unterhalb G (jetzt 0°), aber oberhalb S festes *NaCl* mit Eis zusammen, so bildet sich sofort eine flüssige Lösung (vergleichbar mit γ-Eisenmischkrystallen), obwohl *NaCl* in Eis selbst (vergleichbar mit β- oder α-Eisen) nicht löslich ist. Vorausgesetzt wir nehmen einen Überschuss an *NaCl*, so wird nach und nach alles Eis aufgefressen und zu flüssiger Lösung gemacht. Dieser Moment würde bei der Diffusion des Kohlenstoffs mit einem Kohlegehalt eines Punktes der Kurven GO oder OS, je nach der angewandten Temperatur, übereinstimmen, wobei also alles freie Eisen verschwunden und eben in γ-Mischkrystalle vom niedrigsten Kohlegehalt übergeführt ist.

Bei Anwesenheit von *NaCl* würde die Lösung sich stets weiter anreichern lassen, bis sie zuletzt bei der anwesenden Temperatur gesättigt wäre.

Diesen Punkt glaubten Roberts-Austen und Stansfield nun bei der Kohlenstoffdiffusion erreicht zu haben, als der Kohlegehalt an der Linie SE angekommen war. Hier stossen wir aber auf eine Schwierigkeit; denn

diese Kurve, aufgefasst als Löslichkeitskurve des Kohlenstoffs, stellt nicht die Löslichkeit in Bezug auf Kohlenstoff, sondern in Bezug auf ihre Verbindung mit Eisen, Fe_3C, dar.

Arnold fasst denn auch die ganze Diffusionserscheinung als Diffusion von Fe_3C auf, wenigstens bei 900°, meint aber damit offenbar, dass der Kohlenstoff in den Mischkrystallen als Fe_3C anwesend sei. Dieser Standpunkt ist veraltet, was wieder am besten durch Vergleich mit Salzlösungen einzusehen ist. Nehmen wir dazu ein Salz wie Na_2SO_4, das mit Wasser die feste Verbindung $Na_2SO_4.10H_2O$ liefert. Wenn Wasser mit dieser Verbindung gesättigt sein soll, braucht das gelöste Na_2SO_4 nicht ganz oder teilweise als Hydrat in der Lösung anwesend zu sein, sondern es ist nur notwendig, dass der ungelöste Salzüberschuss in der Form $Na_2SO_4.10H_2O$ neben der Lösung anwesend sei.

Deshalb sagen Roberts-Austen und Stansfield ganz mit Recht, dass sie über den Zustand des Kohlenstoffs in den Mischkrystallen keine Annahme machen. Andererseits bleibt aber eine Schwierigkeit, die sie nicht zu lösen versuchen.

Wäre die Linie SE wirklich die Grenzlinie für die Diffusion, so müsste daraus doch geschlossen werden, dass die Diffusion deshalb nicht weiter ging, weil die feste Lösung der γ-Krystalle in Bezug auf Fe_3C gesättigt war. Dies könnte so erklärt werden, dass z. B. die Kohle, die das Eisen in nächster Nähe umgab, in Karbid umgewandelt war. Nun ist aber nicht sofort klar, warum die Diffusion jetzt ein Ende nehmen sollte.

Vergleichen wir wieder mit dem Verhalten eines Salzes, jetzt aber mit einen hydratbildenden, wie Na_2SO_4. Auch dieses kann mit Eis eine Lösung bilden, und falls das Hydrat nicht auftritt[1]), würde das Ende erreicht sein, wenn die Lösung in Bezug auf anhydrisches Na_2SO_4 gesättigt ist. Beim Eisen wäre dies nicht mit dem Erreichen der Kurve SE vergleichbar, sondern mit der Kurve, welche die Sättigung der γ-Mischkrystalle in Bezug auf Kohle angiebt. Von dieser Kurve ist in Fig. 2 nur ein kleiner Teil in der Linie aE vorhanden. Wenn man diese sich bis zu niedrigeren Temperaturen fortgesetzt denkt, würde sie grösseren Kohlegehalten entsprechen als SE, ebenso wie eine an Na_2SO_4 gesättigte wässerige Lösung salzreicher ist als eine solche, die an $Na_2SO_4.10H_2O$ gesättigt ist. Dies stimmt also nicht mit den Beobachtungen über die Kohlediffusion.

---

[1]) Das Na_2SO_4 ist ein gutes Beispiel eines Salzes, dass sich neben Wasser bei Ausschluss von Hydratkeimen sehr lange im anhydrischen Zustande halten kann. Das Thoriumsulfat zeigt dieselbe Erscheinung, jedoch nur für kurze Zeit.

Findet dennoch die Bildung des Hydrates $Na_2SO_4.10H_2O$ statt, so wird die Lösung auf die neue Sättigungsgrenze zurückgehen; wenn aber das anhydrische Salz in genügendem Masse anwesend ist, wird schliesslich die Lösung total verschwinden, indem alles Wasser zur Bildung des festen Hydrats verbraucht wird.

Übertragen auf die Kohlediffusion würde das heissen: wenn einmal sich aus der Kohle irgendwo Karbid bildet, so werden wohl in Berührung damit die γ-Krystalle keinen grösseren Kohlegehalt annehmen können als den zur SE-Kurve gehörigen; sie werden sich aber auch zuletzt mit genügender Kohle alle in Karbid transformieren können. Daher würde bei dieser Voraussetzung der Endgehalt an Kohle bis zu 6·6% steigen müssen.

Wir kämen also zur Alternative: Entweder bildet sich kein Karbid bei den Diffusionsversuchen, und dann muss der Endgehalt stimmen mit der Verlängerung der Kurve aE, Fig. 2, oder es bildet sich Karbid, und dann muss bei Überschuss an Kohle alles Eisen in Karbid umgesetzt werden.

Mit letzterem Schluss würden die Beobachtungen von Mannesmann[1]) stimmen. Arnold hätte danach das Ende der Diffusion nicht erreicht.

Ich wage es nicht, hierzwischen zu entscheiden. Es giebt bei den Salzen auch einen Umstand, der die Abweichung erklären könnte. Wenn nämlich das sich bildende Hydrat das noch übrige anhydrische Salz umschliesst, würde, natürlich ohne Schütteln, der weiteren Überführung der Lösung in Hydrat vorgebeugt werden können, und sie würde an Hydrat gesättigt bleiben. So könnte auch beim Eisen in der äusseren Rinde Karbid entstehen, das das Innere vor weiterer Diffusion abschliesst[2]). Ich weiss nicht, ob das jemals konstatiert wurde.

Wenn die Diffusion ein Ende nimmt, sobald Karbid auftritt, würde Fig. 6 noch besser mit den Beobachtungen Arnolds stimmen, indem hier bei etwa 1000°, sobald das Fe_3C verschwunden ist, die Diffusion wieder fortgehen könnte bis E'. Bei noch höheren Temperaturen wäre dann $E'a'a$ und dann BD die Grenze für die Kohleaufnahme.

Zusammenfassung.

1. In dieser Abhandlung ist ein Versuch gemacht worden, im Anschluss an die Errungenschaften der Phasenlehre, insbesonders an die neueren

[1]) Bulletin Soc. Enc. Ind. Nat. 1899, 471.

[2]) Wenigstens sobald das Innere die zur Linie SE gehörige Konzentration erreicht hätte, sonst würde die Karbidrinde von den inneren Teilen aufgenommen werden.

Einsichten über Bildung und Umwandlung von Mischkrystallen, auf Grund der neuesten Versuche über die Eisen-Kohlegemische zu einem zusammenhängenden Bilde der vielerlei Erscheinungen zu gelangen, welche sich bei diesen Legierungen zeigen, wenn sie von der Schmelztemperatur bis zur gewöhnlichen Temperatur entweder rasch oder langsam abgekühlt werden.

2. Die Schmelzen mit 0 bis 2% Kohle erstarren zu homogenen Mischkrystallen derjenigen Eisenmodifikation, welche oberhalb 890° stabil ist, γ-Eisen; sie bilden den sogenannten Martensit. Schmelzen mit 2—4·3% Kohlenstoff erstarren zu einem Gerüst von Mischkrystallen mit zwischenliegender eutektischer Legierung, die aus Mischkrystallen und Graphit zusammengesetzt ist, welche zusammen 4·3% Kohlenstoff enthalten.

Schmelzen mit mehr als 4·3% Kohlenstoff erstarren zu einem Gerüst von Graphitkrystallen mit zwischenliegender eutektischer Legierung.

3. Die Legierungen mit über 2% Kohlenstoff scheiden zwischen 1130 und 1000° etwas Kohle ab. Bei 1000° findet dann eine Umwandlung statt, wobei aus Martensit und Graphit Eisenkarbid, Fe_3C, oder Cementit entsteht. Solange der Totalkohlegehalt unterhalb 6·6% bleibt, resultiert also ein Konglomerat von Martensit + Cementit. Diese Umwandlung ist das erste Beispiel einer solchen, wobei aus einer festen Lösung (Martensit) und einem seiner Bestandteile (Graphit) sich eine chemische Verbindung (Fe_3C) bildet, und sie findet statt bei einer Temperatur, die völlig analog ist der Umwandlungstemperatur, die bei der Bildung einer Verbindung aus flüssiger Lösung und einem seiner Bestandteile auftritt.

4. Die Cementitbildung schreitet allmählich zwischen 1000 und 690° weiter fort, indem die Martensitkrystalle im Konglomerat kohleärmer werden, bis zu 0·85%. Sie verschwinden bei 690°, indem sie sich in α-Eisen = Ferrit (stabil unterhalb 770°) und Cementit zerlegen.

5. Die Abweichungen von diesem normalen Verhalten, welche auftreten können, werden alle verursacht durch die ungleiche Geschwindigkeit, womit die Abkühlung stattfindet. Da aber bis jetzt die drei Abkühlungsperioden 1130—1000°, 1000—690° und 690—15° in dieser Hinsicht nicht gesondert untersucht sind, herrscht über die Resultate viel Unsicherheit. Nur steht fest, dass bei schneller Abkühlung der Schmelzen sofort Cementit auftritt, und dass bei der Cementitbildung aus Martensit + Graphit immer ein Teil des letzteren sich der Umwandlung entzieht.

6. Die Legierungen mit 2·0—0·85% Kohlenstoff können bei Temperaturen zwischen 1000 und 690° Cementit ausscheiden und bei 690° sich zerlegen in Cementit + Ferrit; beide Umwandlungen können aber bei schneller Abkühlung ausbleiben, und es können dadurch die Mischkrystalle als Martensit bestehen bleiben.

7. Die Legierungen mit 0—0·35% Kohlenstoff erleiden eine graduelle Ausscheidung von β-Eisen zwischen 890 und 770°, darauf bei 770° eine vollständige Umwandlung des β-Eisens in α-Eisen und nachher eine graduelle Abscheidung von α-Eisen aus den bei 770° übriggebliebenen Mischkrystallen. Die Legierungen mit 0·35—0·85% Kohlenstoff erleiden nur von 770—690° eine Ausscheidung von α-Eisen. In allen Legierungen von 0—0·85% Kohlenstoff tritt bei 690° die Umwandlung der übriggebliebenen Martensitmischkrystalle in Ferrit und Cementit ein. Das Konglomerat dieser beiden von 0·85% Kohlegehalt ist der Perlit. Die Umwandlungen der Mischkrystalle mit 0—0·85% C können ebenso wie die der Legierungen mit 0·85—2·0% C ausbleiben, wenn sie von Temperaturen oberhalb der Umwandlungspunkte schnell genug abgekühlt werden (Härtung).

8. Es wurde eine abweichende Darstellung der Umwandlungen in den Mischkrystallen mit 0—0·85% C gegeben, welche von der Voraussetzung ausging, dass Kohlenstoff auch im β- und α-Eisen in geringerer Menge gelöst vorkommen kann. Diese Auffassung ist durch die bekannten Versuche nicht ausgeschlossen.

9. Es ist versucht worden, auch dem Austenit einen Platz im System einzuräumen, wobei dieser Bestandteil ebenso wie der Martensit als Mischkrystalle aufgefasst ist, die sich aus den konzentrierteren flüssigen Lösungen abscheiden, sowohl neben Martensit als neben Cementit vorkommen können und sich bei langsamer Abkühlung in ein Konglomerat beider umsetzen.

10. Die von anderen Autoren ausgeführten Berechnungen über den Molekularzustand des Kohlenstoffs in der Schmelze und den Mischkrystallen sind auf Grund der neueren Gesetze für Änderungen von Schmelz- und Umwandlungspunkten bei Anwesenheit von Mischkrystallen einer Revision unterzogen worden.

11. Es wurde versucht, an der Hand der gemeinsamen Darstellung der Gebiete für die verschiedenen Phasen eine richtige Deutung für die Resultate der Diffusionsversuche von Kohle in Eisen zu finden.

Amsterdam, 30. Juni 1900.

Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen. I.

Von

R. Luther (in Gemeinschaft mit **D. R. Wilson**).

In einer früheren Arbeit[1]) wurde gelegentlich darauf hingewiesen, dass zwischen den Änderungen der freien Energie (mithin zwischen den E. K.) beim Übergang der verschiedenen Oxydationsstufen eines Stoffes bestimmte quantitative Beziehungen vorhanden sein müssten. Die vorliegende Arbeit bezweckt, den experimentellen Beleg für die Theorie zu liefern.

Zweckmässig ist es indes, zuvor die theoretische Begründung in etwas allgemeinerer Form zu wiederholen.

Es seien die drei Oxydationsstufen eines hylotropen Systems mit N (niedrigste), M (mittlere) und H (höchste) bezeichnet. Dann ist: $N + a(+F) = M$; $M + b(+F) = H$ und $N + (a + b)(+F) = H$, worin $F = 96540$ Coulombs bedeutet, und a und b positive ganze Zahlen sind.

Ein paar willkürlich herausgegriffene Beispiele mögen die Bedeutung der Symbole illustrieren.

N	a	M	b	H
Fe_{met}	2	$Fe^{\cdot\cdot}$	1	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$
$Cu_{met} + Cl'$	1	$CuCl_{fest}$	1	$Cu^{\cdot\cdot} + Cl'$
$2H_2O$	2	$H_2O_2 + 2H^{\cdot}$	2	$O_2 + 4H^{\cdot}$
$2H_2 + 2OH'$	2	$2H_2 + H_2O_2$	2	$2H_2O + 2H^{\cdot}$
$2(SO_3'' + H_2O)$	4	$2(SO_4'' + 2H^{\cdot})$	2	$S_2O_8'' + 4H^{\cdot}$
$Cr_{met} + 4H_2O$	3	$Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O$	3	$CrO_4'' + 8H^{\cdot}$
$C_2H_5OH + 2OH'$	2	$C_2H_4O + H_2O$	2	$C_2H_5O_2 + 2H^{\cdot}$
$(C_6H_5NH)_2 + 2OH' + 2H_2O$	2	$(C_6H_5N)_2 + 4H_2O$	8	$2C_6H_5NO_2 + 8H^{\cdot}$

u. s. w.

[1]) R. Luther, Diese Zeitschr. **30**, 661 (1899).

Da die Änderung der freien Energie bei isothermen reversiblen Vorgängen unabhängig vom Wege nur durch den Anfangs- und Endzustand bedingt ist, so muss die Beziehung bestehen (A = Arbeit = Änderung der freien Energie):

$$A_{N \to M} + A_{M \to H} = A_{N \to H}.$$

In Worten heisst das: Es ist dieselbe Arbeit erforderlich, um die niedrigste Oxydationsstufe direkt zur höchsten zu oxydieren, wie auf dem Umwege, dass die niedrigste Stufe zunächst zur mittelsten und diese dann zur höchsten oxydiert wird.

Da ferner die Arbeit zur reversiblen Oxydation durch die zugeführte elektrische Energie gemessen wird, so muss:

$$a F \pi_{N \to M} + b F \pi_{M \to H} = (a + b) F \pi_{N \to H}.$$

Daraus folgt:

$$\pi_{N \to H} = \frac{a \pi_{N \to M} + b \pi_{M \to H}}{a + b}. \qquad \text{(I)}$$

Diese Beziehung[1]) sagt u. a. aus, dass die E. K., welche zur Oxydation der niedrigsten Stufe direkt in die höchste erforderlich ist, in jedem Fall zwischen den E. K. liegt, welche zur Oxydation der niedrigsten in die mittelste und der mittelsten in die höchste erforderlich sind. A priori könnte man eventuell vermuten, dass die Beziehung bestehen müsste:

$$\pi_{N \to H} = \pi_{N \to M} + \pi_{M \to H}.$$

Die speziellen Fälle, die experimentell untersucht wurden, sind durch die Gleichungen:

$$Cu_{\text{met}} + Cl' + 1F = CuCl_{\text{fest}} \qquad (N \to M)$$
$$CuCl_{\text{fest}} + 1F = Cu^{\cdot\cdot} + Cl' \qquad (M \to H)$$
$$Cu_{\text{met}} + Cl' + 2F = Cu^{\cdot\cdot} + Cl',$$

d. h.:
$$Cu_{\text{met}} + 2F = Cu^{\cdot\cdot} \qquad (N \to H),$$

sowie durch die korrespondierenden Gleichungen für Kupfer, Cuprobromid, Cupriion ausgedrückt. Die Gleichung (I) lautet also für diese Fälle, da a und $b = 1$ sind:

$$\pi_{Cu_{\text{met}} \to Cu^{\cdot\cdot}} = \frac{\pi_{Cu_{\text{met}} + Cl' \to CuCl_{\text{fest}}} + \pi_{CuCl_{\text{fest}} \to Cu^{\cdot\cdot} + Cl'}}{2} \qquad \text{(Ia)}$$

und:
$$\pi_{Cu_{\text{met}} \to Cu^{\cdot\cdot}} = \frac{\pi_{Cu_{\text{met}} + Br' \to CuBr_{\text{fest}}} + \pi_{CuBr_{\text{fest}} \to Cu^{\cdot\cdot} + Br'}}{2} \cdot \qquad \text{(Ib)}$$

Diese Beziehungen lassen sich ohne weiteres experimentell prüfen: Die E. K. $\pi_{Cu_{\text{met}} \to Cu^{\cdot\cdot}}$, resp. $\pi_{Cu_{\text{met}} + Cl' \to CuCl_{\text{fest}}}$ kann mit Hilfe von

[1]) Vergl. die analoge Beziehung in Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, 538 (1899).

Kupferelektroden bestimmt werden, die in Cuprisalzlösung, resp. in Chloridlösung (mit $CuCl$ gesättigt) tauchen. Die E. K. $\pi_{CuCl_{fest}} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + Cl'$ lässt sich mit Hilfe einer unangreifbaren (etwa Platin-) Elektrode messen, die in eine $Cu^{\cdot\cdot}$- und Cl'-haltige Lösung taucht, die gleichzeitig mit $CuCl$ gesättigt ist.

Die unmittelbare Anwendbarkeit der obigen Formeln setzt voraus, dass ausser der elektrischen Arbeit keine (osmotische) Arbeit geleistet wird, dass also die Konzentrationen jedes der im gelösten Zustande beteiligten Stoffe (in unserem Falle $Cu^{\cdot\cdot}$, Cl', resp. Br') in allen Fällen unverändert sind.

Ist dies nicht der Fall, so muss man von den Formeln von Nernst[1]), resp. Peters[2]) Gebrauch machen, mit deren Hilfe man die Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration der beteiligten Stoffe berechnen kann.

Man kann zweckmässig die Nernst-Peterssche Beziehung in eine einzige Formel bringen, deren Vorzeichen für alle Arten von Elektroden gültig sind.

$$\pi_{\text{Elektrode} \rightarrow \text{Elektrolyt}} = \pi_0 + \frac{RT}{\nu F}\left[\sum a \ln C_u - \sum a \ln C_h\right].$$

In dieser Formel bedeutet π_0 die E. K. (Elektrode → Elektrolyt) für den Fall, dass alle in variabler Konzentration vorhandenen Stoffe die Konzentration 1 haben. π_0 ist also $= \frac{RT}{\nu F} \ln K$, wo K die Gleichgewichtskonstante ist. Es bedeuten ferner a die Molekularkoëffizienten; C_u sind die Konzentrationen der Stoffe der niedrigeren Oxydationsstufe, welche unter Aufnahme von $\nu\,(+\,F)$ in die Stoffe der höheren Oxydationsstufe übergehen, deren Konzentrationen durch C_h angedeutet sind. In unserem Falle ist:

$\pi'_{\text{Elektrode} \rightarrow \text{Elektrolyt}}$ für $Cu_{met} + Cl' \rightarrow CuCl_{fest} = \pi'_0 + RT \ln C'_{Cl'}$

π'' „ „ $CuCl_{fest} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + Cl' = \pi''_0 - RT \ln C''_{Cu^{\cdot\cdot}} \cdot C'_{Cl'}$

π''' „ „ $Cu_{met} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} = \pi'''_0 - \frac{RT}{2} \ln C'''_{Cu^{\cdot\cdot}}$,

so dass die direkt experimentell zu prüfende Beziehung lautet:

$$\pi''' = \frac{\pi' + \pi''}{2} + \frac{RT}{2} \ln \frac{C''_{Cu^{\cdot\cdot}} \cdot C''_{Cl'}}{C'''_{Cu^{\cdot\cdot}} \cdot C'_{Cl'}}. \qquad \text{(IIa)}$$

sowie die korrespondierende Gleichung (IIb) für $Cu^{\cdot\cdot}$, $CuBr$, Br'.

Experimentaluntersuchungen.

Zunächst wurde die Konstanz und Reproduzierbarkeit der in Betracht kommenden Potentialsprünge untersucht.

Die Messungen geschahen nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode. Ein Akkumulator von ca. 10 A.-St. Kapazität wurde durch

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 129 (1889).

[2]) Diese Zeitschr. **26**, 193 (1898); vergl. auch Tower, Diese Zeitschr. **18**, 17 (1895).

einen 1 m langen ausgespannten, kalibrierten Nickelindraht von ca. 15 Ω Widerstand geschlossen. Durch einen verschiebbaren Kontakt konnten messbare Bruchteile der an den Enden vorhandenen Potentialdifferenz mit der zu bestimmenden E. K. kompensiert werden. Als Nullinstrument diente ein Kapillarelektrometer, welches 0·1 Millivolt zu schätzen gestattete; als konstante Aichspannung die eines Westonelements (1·0186 V.).

Die zu messenden E. K. wurden mit der Normalelektrode zu Elementen kombiniert. Die E. K. $Hg \rightarrow HgCl, KCl$ ($v = 1$) ist mit $-0{\cdot}560$ Volt in Rechnung gezogen.

Zur Messung der E. K. $Cu_{met} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ diente eine galvanisch verkupferte Platinelektrode, die in eine Kupfersulfatlösung tauchte, und die vor jeder Messung frisch verkupfert wurde. Ebenfalls eine frisch verkupferte Platinelektrode diente zur Messung der E. K. $Cu_{met} + Cl' \rightarrow CuCl_{fest}$. Die Elektrode war hierbei mit festem $CuCl$ überschichtet und die (Kalium-) Chloridlösung mit $CuCl$ gesättigt. Die Bestimmung der E. K. $CuCl_{fest} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + Cl'$ geschah mit Hilfe einer glatten Platinelektrode von ca. 5 qcm Oberfläche. Sie war mit festem $CuCl$ überschichtet und die $CuCl_2$-Lösung mit $CuCl$ gesättigt. Mutatis mutandis gilt das obige auch für die Messung der E. K. der Kupferbromide.

Orientierende Messungen ergaben eine sehr gute Konstanz und grosse Einstellungsgeschwindigkeit (Unpolarisierbarkeit) aller in Betracht kommenden Potentialsprünge. Es brauchten mithin auch keine besonders sorgfältigen Schutzmassregeln gegen die Oxydation durch Luftsauerstoff ergriffen zu werden.

Es stellte sich ferner heraus, dass, wie aus den Formeln Seite 490 zu erwarten war, die E. K. von der Konzentration abhängig war. Die Änderung der E. K. mit der Konzentration stimmte mit den theoretischen berechneten nicht überein, wobei die Abweichungen bis zu 5 Millivolt betragen. Das Verhältnis der Ionenkonzentrationen war hierbei aus Leitfähigkeitsbestimmungen berechnet, was bekanntlich nicht ohne weiteres statthaft ist; ferner waren die Lösungen ziemlich konzentriert, so dass Komplexbildung (Cuprohalogenwasserstoffsäure) nicht ausgeschlossen war.

In jedem Falle ergab sich aus den Vorversuchen die Regel, die definitiven Messungen erstens mit ziemlich verdünnten Lösungen anzustellen und ferner die Ionenkonzentrationen in allen Lösungen möglichst unverändert zu wählen. Es wurden deshalb an Stelle der $CuCl_2$-, resp. $CuBr_2$-Lösungen, gemengte Lösungen von $CuSO_4$ mit KCl, resp. KBr angewandt; die molekulare Verdünnung aller Stoffe war $v = 20$ Liter.

Über die Konzentration von $Cu^{\cdot\cdot}$, Cl', resp. Br' in gemengten Lö-

sungen kann man sich eine angenäherte Vorstellung machen, wenn man einerseits die Leitfähigkeit des Gemenges, andererseits die der Komponenten bestimmt. Die Dissociation von Kupferchlorid und -bromid kann man in erster Annäherung gleich der von $BaCl_2$ bei gleicher Verdünnung setzen[1]). Kupfersulfat ist jedenfalls bedeutend weniger dissociiert als Kupferchlorid, und da letzteres angenähert gleich stark dissociiert ist, wie Kaliumsulfat, so ergiebt eine Annäherungsrechnung, welche auf der Gültigkeit des Ostwaldschen Gesetzes für geringe Konzentrationsänderungen basiert, dass die Konzentration von $Cu^{\cdot\cdot}$ und SO''_4 in Gemenge von Kupfersulfat mit Kaliumchlorid, resp. -bromid nicht wesentlich verschieden von der Konzentration in reiner Kupfersulfatlösung sein wird, dass dagegen die Konzentration von $K^{\cdot}$ und Cl', resp. Br' gegenüber der Konzentration in reinen Kaliumchlorid-, resp. -bromidlösungen um angenähert gleich viel abnehmen wird. Der Unterschied der Leitfähigkeit des Gemenges von der Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten ist mithin auf Kosten gleicher Mengen K' und Cl', resp. Br' zu setzen, die zu $CuCl_2$, resp. $CuBr_2$ und K_2SO_4 zusammentreten.

Der Versuch ergab für die spezifischen Leitfähigkeiten in willkürlichen Einheiten folgende Zahlen:

KCl $(v = 20)$	0·06043
$CuSO_4$ $(v = 20)$	0·04854
SS.	0·10897
$(CuSO_4 + KCl)$ $(v = 20)$	0·10431
Diff. =	466

Abnahme der Konzentration von K' und Cl' $= \frac{466}{6043} =$ ca. 7·5%.

KBr $(v = 20)$	0·06563
$CuSO_4$ $(v = 20)$	0·04854
SS. =	0·11417
$(KBr + CuSO_4)$ $(v = 20)$	0·10940
Diff. =	477

Abnahme der Konzentration von K' und Br' $= \frac{477}{6563} =$ ca. 7%.

Dass die Konzentration des $Cu^{\cdot\cdot}$-Ions in reinen Kupfersulfatlösungen und in den Gemengen mit KCl, resp. KBr in der That nicht wesentlich verschieden ist, ergab ein kolorimetrischer Vergleich der reinen Kupfersulfatlösung und des Gemenges. Herr cand. Gros fand, dass folgende Schichthöhen im Donnanschen[2]) Kolorimeter gleichen Intensitäten der Färbung entsprachen:

[1]) Vergl. z. B. Ley, Diese Zeitschr. **30**, 235 und 248 (1899). Van't Hoff und Reicher, Diese Zeitschr. **3**, 199 (1889).

[2]) Diese Zeitschr. **19**. 465 (1896).

$CuSO_4$ $(v = 20)$		$(CuSO_4 + KCl)$ $(v = 20)$
120 mm	und	119·5 mm
$CuSO_4$ $(v = 20)$		$(CuSO_4 + KBr)$ $(v = 20)$
115 mm	und	114·5 mm.

Die Zahlenpaare sind innerhalb der Versuchsfehler gleich und zeigen, dass die Konzentration des $Cu^{\cdot\cdot}$-Ions sich durch Zusatz von Kaliumchlorid, resp. -bromid praktisch nicht geändert hat.

Die definitiven Messungen ergaben folgende Zahlen, welche das Mittel aus je zwei innerhalb 1 Millivolt übereinstimmenden unabhängigen Werte sind. Die Zahlen sind auf halbe Millivolts abgerundet.

I.

π' (Elektrode → Elektrolyt)	für Cu_{met}, $CuCl_{fest}$, KCl $(v = 20)$	— 0·4870 Volt
π'	„ „ Cu_{met}, $CuBr_{fest}$, KBr $(v = 20)$	— 0·4055 „

II.

π''	„ „ Pt_{met}, $CuCl_{fest}$, $\left.\begin{matrix}CuSO_4\\KCl\end{matrix}\right\}$ $(v = 20)$	— 0·6375 „
π''	„ „ Pt_{met}, $CuBr_{fest}$, $\left.\begin{matrix}CuSO_4\\KBr\end{matrix}\right\}$ $(v = 20)$	— 0·7205 „

III.

π'''	„ „ Cu_{met}. $CuSO_4$ $(v = 20)$	— 0·5640 „

Da in II. die Konzentration des Chlor-, resp. Bromions nur 0·925, resp. 0·93 der Konzentration in I. beträgt, so würden die π' bei den Halogenionkonzentrationen II. die Voltwerte haben:

$$-0{\cdot}4870 + 0{\cdot}0575 \log 0{\cdot}925 = -0{\cdot}4890$$

und:

$$-0{\cdot}4055 + 0{\cdot}0575 \log 0{\cdot}93 = -0{\cdot}4075.$$

Aus π' und π'' berechnet sich nach Gleichung (I):

$$\pi''' \text{ zu } \frac{-0{\cdot}4890 - 0{\cdot}6375}{2} = \mathbf{-0{\cdot}5632} \text{ Volt}$$

$$\text{und zu } \frac{-0{\cdot}4075 - 0{\cdot}7205}{2} = \mathbf{-0{\cdot}5640} \text{ Volt}$$

während direkt gefunden wurde $\pi''' = \mathbf{-0{\cdot}5640}$ Volt.

Dieselben Zahlen ergeben sich natürlich aus den Gleichungen (IIa) und (IIb).

Die aus dem zweiten Hauptsatze folgende theoretische Beziehung ist also in diesen beiden Fällen bestätigt worden.

Andere experimentell brauchbare Beispiele aufzufinden, ist uns nicht gelungen. Die Versuche scheitern entweder an der mangelhaften Kenntnis der in Betracht kommenden Ionenkonzentrationen oder an der Unmöglichkeit, die E. M. K. $N \rightarrow H$ unmittelbar zu messen. Letzteres liegt daran, dass meistens eine spontane Reduktion der höchsten Oxydations-

stufe durch die niedrigste zur mittelsten ($N + H = 2M$) eintritt. Der Kunstgriff bei den von uns untersuchten Beispielen liegt in dem Wechsel des Anions, wobei die Nernstsche Theorie — dass die E. K. Metall—Metallsalzlösung unabhängig vom Anion nur von der Konzentration des Kations abhängt — implicite als richtig vorausgesetzt wurde. Um von dieser Annahme frei zu sein, hätten wir π''' als E. K. Cu_{met} gegen Kupferchlorid-, resp. -bromidlösungen bestimmen sollen, was aus dem obenerwähnten Grunde nicht geht.

Es wäre nicht undenkbar, dass man die Werte von $\pi_{N \rightarrow H}$ aus der Anodenspannung solcher Metalle bestimmen können wird, die sich im Strom unter Umständen direkt zu höheren Oxydationsstufen oxydieren, wie das z. B. Thallium, ferner nach Hittorf[1]) Chrom, nach Lorenz[2]) Mangan thut; bekannt ist ferner aus der Akkumulatortechnik die Thatsache, dass Blei sich direkt zu Superoxyd oxydieren lässt.

Einige vorläufige Versuche über die E. K., welche zur direkten Oxydation von Blei zu Bleisuperoxyd erforderlich ist, scheinen indes darauf hinzudeuten, dass die erforderliche Minimalspannung gleich der ist, welche zur Oxydation von Bleioxyd zu Superoxyd erforderlich ist. Die Anodenspannungen sind also wahrscheinlich in derartigen Fällen häufig nicht durch $\pi_{N \rightarrow H}$, sondern durch $\pi_{M \rightarrow H}$ bedingt. Andererseits deutet die Übereinstimmung der von Hittorf[3]) am Chrom gemessenen E. K. mit den Forderungen der im obigen entwickelten Theorie darauf hin, dass sich in diesem Fall die E. K. $\pi_{N \rightarrow H}$ direkt messen lässt. Dieser Punkt soll u. a. in der nächsten Abhandlung erörtert werden.

Zusammenfassung.

Die Energetik liefert eine quantitative Beziehung zwischen den „Oxydationspotentialen“ bei der gegenseitigen Umwandlung verschiedener Oxydationsstufen hylotroper Systeme. Die E. K. für den Übergang der niedrigsten Stufe in die höchste muss stets zwischen den beiden anderen E. K. liegen.

Unter der Annahme, dass die E. K. Metall → Elektrolyt nach Nernst ceteris paribus nur von der Konzentration des betreffenden Metallions abhängt, liess sich die Theorie in zwei Fällen experimentell prüfen. Der Versuch ergab innerhalb der Versuchsfehler eine quantitative Bestätigung der Theorie.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 486 (1897).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **12**, 394 (1896).
[3]) Diese Zeitschr. **30**, 481 (1899).

Leipzig, Juli 1900.

Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper.

Von

W. Ostwald.

Die von mir aus den thermochemischen Messungen von Varet und den elektrischen und chemischen von Th. Mark[1]) gezogene Schlussfolgerung, dass zwischen rotem und gelbem Quecksilberoxyd kein anderer Unterschied als der der Korngrösse besteht, ist im vorigen Jahre von E. Cohen[2]) auf Grund seines Befundes, dass zwischen beiden eine Verschiedenheit der elektromotorischen Kraft von 0·685 Millivolt beobachtet werden kann, in sehr bestimmten Ausdrücken für irrtümlich erklärt worden. Bei Gelegenheit einer persönlichen Begegnung machte ich Herrn Cohen aufmerksam, dass der von ihm beobachtete kleine Unterschied der elektromotorischen Kraft mit der von mir gegebenen Deutung keineswegs im Widerspruche steht, da nach bekannten Prinzipien ein feines Pulver löslicher sein muss als ein grobes, ebenso wie kleine Tröpfchen einen grösseren Dampfdruck haben als grosse. Diese aus der Lehre von Oberflächenenergie zu ziehende Schlussfolgerung ist ja qualitativ seit langem durch die bekannte Kornvergrösserung belegt, welche feinpulverige Körper im Laufe der Zeit unter ihrer gesättigten Lösung erleiden. Doch scheint diese Überlegung von Herrn Cohen nicht für zutreffend gehalten worden zu sein, da er in dieser Zeitschrift[3]) seine oben erwähnte Arbeit nochmals zum Abdruck hat bringen lassen. Um nicht den Irrtum entstehen zu lassen, als halte ich die Ansicht von der Isomerie der beiden Quecksilberoxyde durch jene an sich ganz sorgfältigen und in gewissem Sinne richtigen Messungen für bewiesen, gestatte ich mir, einige Beobachtungen mitzuteilen, die mit jener Ansicht durchaus nicht übereinstimmen, während sie mit der von mir früher ausgesprochenen in völligem Einklange stehen.

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 159 (1895).

[2]) Kgl. Akad. v. Wetensch. to Amsterdam 1899, 287.

[3]) Diese Zeitschr. **34**, 69 (1900).

Zunächst kann man mit grosser Leichtigkeit rotes Quecksilberoxyd in gelbes verwandeln, indem man es genügend fein reibt. Bearbeitet man eine recht kleine Menge des roten Oxyds in einer Reibschale oder noch besser auf einem Reibstein von Achat in feuchtem Zustande mechanisch, so wird die Farbe schnell heller, und durch Schlämmen kann man aus dem Produkt nach einer Zeit einen Anteil absondern, dessen Farbe die des gefällten gelben Oxyds ist oder ihr jedenfalls viel näher steht, als der des roten. Noch schneller kann man sich von diesem Übergange überzeugen, wenn man eine Spur des roten Oxyds auf die Schlifffläche eines gut eingeschliffenen Glasstopfens bringt und diesen in dem zugehörigen Flaschenhalse unter leichtem Druck dreht. Hierdurch wird ein sehr wirksames Feinmahlen des Pulvers erreicht, und die entstehenden Streifen des Oxyds sind gelb und nicht rot.

Nun könnte man denken, dass das rote Oxyd eine labile Form des Quecksilberoxyds ist, die durch Reiben in die stabile gelbe verwandelt wird, wie labiles gelbes Quecksilberjodid durch Reiben schnell in das rote stabile übergeht. Dann aber müsste die gelbe Form als die beständigere die schwerer lösliche sein, während thatsächlich der von Herrn Cohen beobachtete Unterschied im entgegengesetzten Sinne liegt. Dagegen muss das gelbe Pulver, da es das feinere ist, eine grössere Löslichkeit haben, als das gröbere rote, und dies stimmt mit jenem Befunde überein.

Aus dem Unterschiede der elektromotorischen Kräfte der mit den beiden Oxyden beschickten, aus Quecksilber, Quecksilberoxyd und Kalilauge bestehenden Kette, 0·685 Millivolt bei 25° lässt sich nach der bekannten Formel der Unterschied der Konzentration berechnen, welche das Quecksilberion in den beiden entstandenen Lösungen haben muss; er beträgt 5·3%. Hieraus folgt, dass alle durch die Löslichkeit dieser beiden Oxydformen bedingten chemischen Gleichgewichte entsprechende Unterschiede zeigen müssten, und bei dem grossen Betrage derselben müssen sie sich auch bei verhältnismässig rohen chemischen Messungen unverkennbar ergeben.

Die obenerwähnten Befunde von Th. Mark, welcher keine die Versuchsfehler überschreitenden Unterschiede bei den Gleichgewichten der Oxyde mit Bromkalium, Natriumthiosulfat und Jodkalium gefunden hatte, stehen mit diesem Schlusse nur scheinbar im Widerspruch. Denn es ist in meinem Laboratorium Regel, bei Sättigungsbestimmungen den festen Stoff stets als möglichst feines Pulver anzuwenden und insbesondere nach annähernd erreichter Sättigung noch etwas feinstes Pulver zuzusetzen, um der vollständigen Sättigung möglichst sicher zu sein. Es waren also damals die Gleichgewichte mit feingeriebenem roten Oxyd

bestimmt worden, und diese mussten, wenn es nur auf die Korngrösse ankommt, von denen mit gelbem Oxyd nicht wesentlich verschieden sein.

Doch war es immerhin besser, durch besonders auf diesen Punkt gerichtete Versuche die Auffassung zu sichern. Ich bestimmte daher von neuem die Gleichgewichte des Quecksilberoxyds mit normaler Bromkaliumlösung. Dieses Gleichgewicht hat[1]) den besonderen Vorzug, von der Temperatur nahezu unabhängig zu sein, und lässt sich durch Titrieren des entstehenden Hydroxylions leicht und genau messen, da etwa 7% des Bromkaliums umgesetzt werden. Die Versuche wurden in einem grossen Thermostaten angestellt, der die Temperatur von 22° während der ganzen Versuchsreihe beibehielt. Zum Titrieren diente $^1/_{50}$-norm. Salzsäure mit *p*-Nitrophenol als Indikator. Das Oxyd wurde mit der Bromkaliumlösung in Flaschen gebracht, die mit Gummistöpseln verschlossen und an einer durch einen Elektromotor umgetriebenen Welle befestigt wurden. Nach passender Zeit wurden die Flaschen im Thermostaten aufrecht gestellt, und nach mehrstündigem Absitzen bis zu vollkommener Klarheit wurden die zu titrierenden Proben mit einer feinen Pipette herausgenommen.

Das benutzte Oxyd wurde teils von mir selbst, teils von meinem Assistenten, Herrn Brauer, hergestellt und war rein. Auch sind die entscheidenden Versuche, wie man sehen wird, so angestellt, dass der Einfluss etwaiger Verunreinigungen eliminiert wurde.

Zunächst wurde eine Probe rotes Oxyd, das durch Erhitzen von Quecksilbernitrat bis zur beginnenden Zersetzung des Oxyds gewonnen war, von allen feinen Anteilen durch Schlämmen befreit und mit Bromkalium zum Gleichgewicht gebracht. In Zwischenräumen von je 24 Stunden wurde folgender Titer festgestellt:

Rotes Oxyd	7·12	7·13	7·17	7·15	7·16	7·18

Das Gleichgewicht mit 7·17 im Mittel ist also am dritten Tage erreicht und ändert sich dann nicht weiter.

In gleicher Weise ergab ein zweiter Versuch:

7·08 7·13 7·20 7·18 7·20 7·18 Mittel 7·19

Zwei entsprechende Versuchsreihen mit gelbem Oxyd ergaben unter Anwendung von Bromkaliumlösung von derselben Darstellung:

Gelbes Oxyd: 7·70 7·69 7·69 7·66 7·65 7·68 7·69 7·69, Mittel 7·68.
Zweiter Versuch: 7·67 7·69 7·67 7·66 7·70, Mittel 7·68.

Das Gleichgewicht wird entsprechend der grösseren Oberfläche viel schneller erreicht. Dahin gerichtete Versuche ergaben, dass bereits nach zwei Stunden Sättigung vorhanden ist.

[1]) Bersch, Diese Zeitschr. 8, 383 (1891).

Zwischen den beiden Konzentrationen, die unter gleichen Umständen erhalten worden sind, besteht also der bedeutende Unterschied von 7 ‰ und zwar in dem erwarteten Sinne, dass das feinkörnige gelbe Oxyd um so viel löslicher ist, als das grobkörnige rote.

Wurde nun dies letzte Material in der beschriebenen Weise fein gerieben, so konnte bei der Bestimmung der Löslichkeit jeder Wert zwischen 7·19 und 7·68 und darüber erhalten werden. Es hat keinen Zweck, die gefundenen Zahlen, deren ich eine grosse Menge bestimmt habe, einzeln anzuführen, da der zugehörige Feinheitsgrad des Pulvers nicht definiert ist.

Um schliesslich dem Versuche eine recht überzeugende Gestalt zu geben, stellte ich zunächst das Gleichgewicht zwischen Bromkaliumlösung und rotem Oxyd her und fügte dem Gemenge eine Anzahl sorgfältig ausgelesener Tariergranaten zu. Diese bewirkten während der Drehung der Flasche ein Feinreiben des Oxyds nach Art einer Kugelmühle. Die Folge musste ein entsprechendes Ansteigen der Löslichkeit sein. Dies wurde in der That beobachtet, und zwar gelang es, auf solche Weise nicht nur das Gleichgewicht mit dem gelben Oxyd zu erreichen, sondern sogar es deutlich zu überschreiten, wie folgende Zahlen zeigen:

Rotes Oxyd mit Granaten:	7·19	7·31	7·49	7·57	7·70	7·80	7·83	8·10
Zweite Versuchsreihe:	7·20	7·34	7·50	7·61	7·68	7·76	7·89	8·10

Die letzte Zahl jeder Reihe ist nach einem dreitägigen Zwischenraum gemessen worden.

Gleichzeitig mit der Zunahme der Löslichkeit liess sich eine Abnahme der roten Färbung erkennen, doch war auch am Ende des Versuches das Oxyd noch deutlich ein wenig rötlicher, als das gefällte Oxyd. Dies dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, dass durch die Granaten nicht alle Körner in gleichem Betrage fein gerieben wurden, sondern eine grössere Anzahl der Zerkleinerung entgangen ist. Das Gleichgewicht wird wesentlich, wenn auch nicht ausschliesslich durch die feinsten Teilchen bedingt. Diese sind beim geriebenen, roten Oxyd also noch kleiner geworden, als sie beim gefällten Oxyd sind; bei letzterem fehlen aber die roten, gröberen Körner, und die Körnung ist gleichförmig; daher der kleine Farbunterschied.

Es ist noch der Einwand möglich, dass es sich bei den beschriebenen Erscheinungen nur um sogenannte falsche Gleichgewichte, d. h. um keine Gleichgewichte handelte, sondern nur um Unvollkommenheit der Sättigung. Hiergegen giebt es ein durchschlagendes Beweismittel: man muss den gleichen Zustand von beiden Seiten erreichen. Um den

entsprechenden Versuch auszuführen, filtrierte ich eine der mit gelbem Oxyd im Gleichgewicht stehenden Lösungen ab und brachte sie mit rotem Oxyd zusammen. Es wurde in eintägigen Zwischenzeiten erhalten:

Rotes Oxyd und übersättigte Lösung:	7·69	7·45	7·42	7·30
Zweiter Versuch:	7·68	7·58	7·49	7·35

In beiden Fällen tritt ein ganz unzweifelhafter Rückgang der Konzentration ein, der während der Zeit, durch welche die Messungen angestellt wurden, allerdings nicht bis zu dem Werte 7·18 gegangen ist, bei dem das Gleichgewicht von der anderen Seite stehen bleibt. Dies dürfte damit zusammenhängen, dass beim Schütteln der Flasche sich immer etwas feines Pulver bildet, welches eine höhere Gleichgewichtskonzentration bedingt. Nähert man sich dem Gleichgewicht von der anderen Seite, so wird dieses feinere Pulver alsbald aufgelöst, und der Versuch korrigiert sich selbstthätig. Bei dem umgekehrten Verlaufe, der Ausscheidung des Oxyds, ist dies nicht möglich, und daher wird man im allgemeinen ein Gleichgewicht erhalten, welches einem Zustande feinerer Verteilung entspricht, als das Oxyd ursprünglich gehabt hat. Die Hauptsache, der Rückgang der Konzentration in Gegenwart des groben Oxyds, ist aber so unzweifelhaft vorhanden, dass der Einwand der „falschen Gleichgewichte“ widerlegt ist.

Ähnliche Versuche habe ich mehrfach angestellt; auch in der Gestalt, dass ich die Flaschen ruhig stehen liess, um die Bildung feinerer Körner durch Bewegung zu vermeiden. Die alsdann erforderliche Ausgleichung der Konzentration durch Diffusion nimmt indessen eine so lange Zeit in Anspruch, dass ich bis jetzt auch auf solche Weise nicht viel weiter gekommen bin. Eine Lösung, welche 30 Tage ruhig gestanden hatte, war bis 7·37 herabgegangen, war also noch um 0·17 vom anderen Gleichgewicht 7·18 entfernt.

Um mich zu überzeugen, dass es sich nicht bei diesen Versuchen um Besonderheiten des benutzten Systems handelt, habe ich ganz ähnliche Messungen mit Quecksilberoxyd und Natriumthiosulfatlösung ausgeführt. Sie gaben vollkommen entsprechende Ergebnisse. Ich sehe von ihrer ausführlichen Mitteilung ab, da gleichzeitig mit der Herstellung des unmittelbaren Gleichgewichts eine sehr langsame Reaktion einsetzt, bei welcher Quecksilbersulfid gebildet wird. Dies hat anscheinend zunächst allerdings keinen merklichen Einfluss auf den beobachteten alkalimetrischen Titer, doch liegt in dieser Nebenreaktion doch immerhin ein zweifelhaftes Moment, so dass ich diese Versuche nur als Bestätigung, nicht als Beweis ansehen möchte.

Endlich will ich erwähnen, dass es keinen Unterschied ergab, ob

die Versuche in der Dunkelheit oder in dem mässigen Lichte, das im Laboratorium herrschte, angestellt wurden.

Durch diese Beobachtungen dürfte endgültig bewiesen sein, dass zwischen rotem und gelbem Quecksilberoxyd in der That nur der von mir gekennzeichnete Unterschied der Korngrösse besteht, und von einer Isomerie keine Rede sein kann. Die Verschiedenheit in der elektromotorischen Kraft der entsprechenden Ketten ist ja nur ein Ausdruck für die verschiedene Löslichkeit der beiden Zustände des Oxyds und beweist ebensowenig eine Isomerie, wie die Verschiedenheit des Dampfdruckes grosser und kleiner Tröpfchen derselben Flüssigkeit eine Isomerie dieser Tröpfchen beweist.

Ein grösseres Interesse als die Widerlegung jenes Irrtums in der Auffassung beider Zustände des Quecksilberoxyds liegt den eben beschriebenen Versuchen in so fern bei, als sie meines Wissens zum erstenmal den quantitativen Nachweis für den Einfluss der Oberflächenenergie auf das chemische Gleichgewicht erbringen. Qualitativ ist ja, wie eingangs erwähnt, ein solcher Einfluss längst bekannt, und auch theoretisch ist er in der grundlegenden Arbeit von Gibbs klargelegt worden; dass aber dieser Einfluss so sehr weit in das Gebiet des leicht Messbaren eingreift, dürfte wohl unerwartet sein. Es ist alsbald ersichtlich, dass dieser Umstand nunmehr in allen Fällen beachtet werden muss, in denen feste Körper an einem Phasengleichgewicht beteiligt sind. Dies gilt beispielsweise auch für die gewöhnlichen Löslichkeitsbestimmungen fester Stoffe in Wasser oder anderen flüssigen Lösungsmitteln, denn die am chemischen Gleichgewicht zwischen Quecksilberoxyd und Bromkalium auftretenden Verschiedenheiten würden ebenso deutlich in die Erscheinung treten, wenn man das Quecksilberoxyd einfach auf seine Löslichkeit in Wasser untersuchte.

Ich habe deshalb aufs Geratewohl eine Anzahl in Wasser löslicher Stoffe darauf geprüft, ob ihre Sättigungskonzentration von der Korngrösse abhängig ist, und habe in allen Fällen den erwarteten Einfluss nachweisen können. Allerdings ist das Quecksilberoxyd von allen bisher untersuchten Stoffen der geblieben, bei welchem der Einfluss am grössten ist; doch ist überhaupt die Anzahl der Stoffe bisher nicht gross, da ich meine Arbeiten vorläufig unterbrochen habe.

Von den studierten Fällen kommt dem des Quecksilberoxyds am nächsten das Gleichgewicht zwischen Calciumkarbonat und Salzsäure, welches ich bei einer früheren Gelegenheit untersucht hatte[1]). Es wurde

[1]) Journal f. prakt. Chemie **22**, 251 (1880).

eine etwas angesäuerte Lösung von Chlorcalcium in der Siedehitze mit Oxalsäure gefällt und der Niederschlag unter der Flüssigkeit noch längere Zeit erwärmt. Man erhält auf solche Weise ein Salz, welches sich ziemlich schnell aus seiner Aufschlämmung absetzt, also ein merklich gröberes Korn hat, als der gewöhnliche Niederschlag. Die in Lösung gegangene Menge des Oxalats wurde mit einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat titriert. Zwei Flaschen waren nur mit Säure und festem Oxalat beschickt, zwei andere enthielten ausserdem Granaten. Die Ergebnisse sind (in ccm verbrauchter Permanganatlösung):

Ohne Granaten:	23·95	23·95	23·95	23·95	23·92	23·96		
Zweite Reihe:	24·02	24·00	23·98	23·95	23·92	23·95		
Mit Granaten:	24·25	24·21	24·20	24·10	24·08	24·30	24·18	24·22
Zweite Reihe:	24·08	24·14	24·12	24·18	24·11	24·12	24·10	24·15

Der Unterschied ist in diesem Falle bedeutend kleiner, als beim Quecksilberoxyd, denn aus den Mittelwerten der Versuche ohne und mit Granaten, 23·96 und 24·16, ergiebt sich nur eine Abweichung von 0·9% zwischen beiden Reihen. Doch ist andererseits das Vorhandensein des Unterschiedes unzweifelhaft, denn die höchsten Werte der ersten beiden Reihen erreichen niemals die niedrigsten Werte der beiden anderen.

Von den unzähligen Salzen, die in wässeriger Lösung untersucht werden konnten, wählte ich zuerst solche, die schwerer löslich sind und sich scharf bestimmen lassen. Zunächst wurde mit Calciumjodat gearbeitet, das aus Kalk und Jodsäure hergestellt und durch Umkrystallisieren aus viel Wasser gereinigt wurde. Mittels der Jodausscheidung bei der Einwirkung von Jodkalium und Salzsäure und Titrieren mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung konnte die Bestimmung der gelösten Menge leicht und genau bewerkstelligt werden. Das Gleichgewicht stellt sich bei dem Salze gut ein und ist innerhalb 24 Stunden sicher erreicht, wie aus folgenden Messungen hervorgeht.

Die Lösung wurde fünf Stunden nach dem Ansetzen untersucht und ergab einen Verbrauch von 16·98 Thiosulfat. Weitere Versuche nach je 24 Stunden ergaben 16·94 und 17·00, also dieselben Werte innerhalb der Fehlergrenze. Dann wurde die Lösung durch Zusatz heiss gesättigter Lösung übersättigt, so dass sie 26·90 ccm Thiosulfat verbrauchte. Nach fünf Stunden war sie schon wieder auf 17·20 zurückgegangen, und an den folgenden Tagen wurden die Mengen 17·03, 17·02, 17·01, 17·00 verbraucht. Auch hier wird also schnell ein wirkliches Gleichgewicht erreicht. Der Parallelversuch ergab ganz entsprechende Zahlen, deren Anführung unterbleiben mag.

Bei Anwesenheit von Granaten wurde nach je einem Tage beob-

achtet: 17·00, 17·20, 17·31, 17·41. Nun wurde Wasser zugefügt, wodurch die feinsten Teilchen zuerst in Lösung gingen. Demgemäss stellte sich eine etwas kleinere Sättigungskonzentration heraus, 17·28 nach sechs Stunden.

Der Parallelversuch ergab noch deutlichere Unterschiede: 17·00, 17·36, 17·44, 17·48. Nach Wasserzusatz wurde binnen sechs Stunden bereits wieder 17·36 gemessen; am anderen Tage 17·40.

Hier beträgt also der Einfluss des Feinreibens fast 3% der Löslichkeit.

Von meinen weiteren Versuchen will ich nur kurz die Schlussergebnisse angeben. Saures Natriumoxalat, dessen Gehalt in der Lösung durch Barytwasser bestimmt wurde, ergab einen kleinen Unterschied von etwa $^1/_2$%; ebenso verhielt sich saures Kaliumoxalat.

Da für die Bestimmung des Gehaltes schliesslich jede Eigenschaft dienen kann, welche sich mit dem Gehalte ändert, so habe ich einige weitere Salze einfach dadurch untersucht, dass ich mittels eines Pyknometers von etwa 10 ccm Inhalt die Dichten der gesättigten Lösungen ermittelte. Bei den hier vorhandenen kleinen Unterschieden zwischen den in Bezug auf feines und grobes Pulver gesättigten Lösungen kann man den Überschuss der Dichten über die Einheit als nahe proportional der Konzentration ansehen.

Meine Versuche nach diesem Verfahren erstrecken sich nur über wenige Salze: Baryumnitrat, Quecksilberchlorid und Bleichlorid. Die relativen Änderungen durch das Feinreiben liegen in der angegebenen Reihenfolge, sie sind bei Baryumnitrat am geringsten, beim Bleichlorid am grössten, über 1%. In jedem Falle aber war ein Einfluss vorhanden, der über die Fehlergrenzen hinausging.

Es muss demnach der Schluss gezogen werden, dass alle bisherigen Bestimmungen der Löslichkeit eine Unsicherheit enthalten, die unter Umständen eine grosse Anzahl von Prozenten betragen kann. Die bisher aufgeführten Löslichkeitsbestimmungen werden sich vorwiegend auf einen Zustand der festen Phase beziehen, bei dem die Korngrösse nicht allzu gering ist, ebenso wie die Dampfdruckmessungen sich auf Grenzflächen beziehen, die von der Ebene nicht allzuweit entfernt sind. In der That wird auch die Definition der normalen Löslichkeit auf eine ebene oder minimale Begrenzungsfläche zwischen fester und flüssiger Phase bezogen sein müssen. Dieser Betrag hat dann bei anderer Gestaltung der festen Phase eine Korrektion zu erfahren, welche um so bedeutender ist, je stärker die Oberfläche gekrümmt ist, d. h. je feiner der feste Körper gekörnt ist. Anscheinend ist bereits bei einer Korn-

grösse, die sich nach Zehnteln eines Millimeters beziffert, der theoretische Maximalwert praktisch erreicht, und erst bei merklich kleinerer Körnung beginnt die Korrektionsgrösse experimentell zugängliche Werte anzunehmen.

Bestimmt man zwei zusammengehörige Werte von Korngrösse und Löslichkeit, so kann man den bisher unzugänglich gewesenen Wert der Oberflächenspannung zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten (den gesättigten Lösungen) berechnen. Sei r der Radius des kugelförmig gedachten Kornes und φ das Molekularvolum des festen Stoffes (bezogen auf sein Molekulargewicht in der Lösung), so ist das Volum eines Kornes gleich $\frac{4}{3}\pi r^3$, und die Zahl n der Körner auf ein Mol gleich $\frac{3\varphi}{4\pi r^3}$. Die Oberfläche jedes Kornes ist $4\pi r^2$, und somit die Gesamtoberfläche O eines Mols $O = \frac{3\varphi}{r}$. Es seien nun für zwei Korngrössen r_1 und r_2 die zugehörigen Löslichkeiten c_1 und c_2 ermittelt worden. Dann ergiebt der zweite Hauptsatz, dass die isotherme osmotische Arbeit $RT \ln \frac{c_2}{c_1}$ gleich der Änderung der Oberflächenenergie sein muss. Letztere ist das Produkt aus der Änderung der Oberfläche $3\varphi\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$ in die Oberflächenspannung γ zwischen festem Körper und Flüssigkeit, es ist somit:

$$3\varphi\gamma\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) = RT \ln \frac{c_2}{c_1} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{RT}{3\varphi\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)} \ln \frac{c_2}{c_1},$$

wo rechts lauter messbare Grössen stehen.

In die Rechnung kommt eine Unsicherheit infolge der gemachten Voraussetzung, dass die Teilchen Kugeln sind. Die wirkliche Gestalt weicht von der der Kugel in solchem Sinne ab, dass die wirkliche Oberfläche grösser ist als die geschätzte; man erhält also durch die angedeutete Rechnung einen höchsten Wert der Oberflächenspannung. Der Korrektionsfaktor wird von Fall zu Fall verschieden sein und von der Krystallform des festen Stoffes abhängen.

Ferner ist keine Rücksicht darauf genommen, dass die Oberflächenspannung eine Funktion der Temperatur sein wird. Die entsprechende Ergänzung der Formel lässt sich leicht ausführen.

Ich gedenke, in kurzer Zeit auf diese Fragen zurückzukommen.

Leipzig, 3. August 1900.

Referate.

25. Über den Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats von W. Herz (Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 16—20. 1899). Um die Ordnung der Reaktion zwischen Ferriacetat und Wasser und damit das Reaktionsschema zu bestimmen, verfuhr der Verf. in der Weise, dass eine neutrale Eisenacetatlösung von bekanntem Gehalt eine bestimmte Zeit in einem Trockenschrank bei 44° erhitzt wurde. Nach Ablauf der Zeit wurde der abgeschiedene Niederschlag filtriert, mit Wasser von gleicher Temperatur ausgewaschen und das Eisen bestimmt.

Aus der Beobachtung, dass die nach der für monomolekulare Reaktionen geltenden Gleichung berechneten Konstanten in einem engeren Zeitraum übereinstimmen (und zwar in dem Gebiet, in welchem die umgesetzte Menge von 0·103 auf 0·297 steigt), während vorher ganz erhebliche Abweichungen vorkommen, leitet der Verf. die Ergebnisse ab, dass bei 44° die Reaktion monomolekular und umkehrbar sei, und dass Essigsäure auf die Umsetzung katalytisch einwirke (?).

W. Böttger.

---

26. Über Fluorjodate von R. F. Weinland und O. Lauenstein (Zeitschr. für anorg. Chem. **20**, 30—39. 1899). Die Verff. beschreiben die Darstellungsweise und die Eigenschaften (besonders auch die krystallographischen Verhältnisse) der *K*-, NH_4-, *Rb*-, *Cs*- und *Na*-Difluorjodate, JO_2Fl_2Al. Die Angaben über das Verhalten im gelösten Zustande beschränken sich darauf, dass die Lösungen stark sauer reagieren, und dass auf ein Verbindungsgewicht des Salzes zwei Äquivalente Säure entstehen. Vom *K*-Bromat, Chlorat und Perjodat erhielten die Verff. nicht entsprechende Verbindungen.

W. Böttger.

---

27. Über Fluormanganite von R. F. Weinland und O. Lauenstein (Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 40—45. 1899). Die untersuchten Stoffe sind K_2MnFl_6 und Rb_2MnFl_6. Das erstere krystallisiert aus einer Lösung von *K*-Manganit in Flusssäure, welche *K*-Fluorid enthält. Die goldgelben, sechsseitigen Tafeln erleiden beim Auflösen Zersetzung unter Abscheidung von Mangansuperoxyd. Alkalische Lösungen bewirken ähnliche Vorgänge. Die Umsetzungen mit verschiedenen Säuren sind komplizierter und entsprechen den nach bekannten Erfahrungen zu erwartenden.

W. Böttger.

---

28. Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismutperoxyde von Christian Deichler (Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 81—120. 1899). Der Verf. giebt zunächst eine kritische Übersicht über die Litteratur, die auf die fraglichen Stoffe Bezug hat, und giebt die Bedingungen an für Bildung von Wismutat, Wismutsäure und Tetroxyd. Wismutsäure zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen und giebt Trioxyd, von welchem es mehrere Modifikationen giebt.

Das zunächst entstehende goldgelbe Trioxyd geht bei 300° in das ziegelrote über, und dieses verwandelt sich beim Abkühlen in das erstere. Beim Aufbewahren geht das goldgelbe Trioxyd in das gewöhnliche über, welches die Umwandlungserscheinung nicht mehr zeigt. Dieser Übergang wird durch Zutritt von Licht beschleunigt. *W. Böttger.*

---

29. Die Absorption. IV. Abhandlung: **Die Isotherme des kolloidalen Eisenoxyds bei 15°** von J. M. van Bemmelen (Zeitschr. f. anorg. Chem. **20,** 185—211. 1899). Die Untersuchung bezweckt, mit Hilfe der bei anderen Gelen angewendeten Methode (**23,** 169) zu entscheiden, ob vom kolloidalen Eisenoxyd ein Hydrat von bestimmter Zusammensetzung, wie Spring behauptet, existiert oder nicht. Die Verhältnisse entsprechen den z. B. bei der Kieselsäure und dem Kupferoxyd gefundenen, indem kein chemisches Hydrat vorliegt. Vielmehr zeigt es sich, wie an Präparaten von abweichender Herstellungsweise und sehr verschiedenem Alter festgestellt wurde, dass der Wassergehalt in ausgesprochener Weise von der Beschaffenheit des Eisenoxyds und den mit der Entwässerung, der Zeit, der Einwirkung von Wasser und der Erhitzung einhergehenden Zustandsänderungen abhängig ist. Z. B. wird das Absorptionsvermögen durch Verlangsamung des Entwässerungsvorganges abgeschwächt, ebenso durch Erhöhung der Temperatur. Über ein krystallinisches Hydrat von Fe_2O_3 bemerkt der Verf., dass durch Wechselwirkung von Wasser und krystallisiertem Natriumferrit, $Na_2Fe_2O_4$, bei gewöhnlicher Temperatur ein krystallisches und durchsichtiges Produkt entsteht, welches für eine Mischung von $Na_2Fe_2O_4$ und $H_2Fe_2O_4$ angesehen wird. *W. Böttger.*

---

30. Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Borsäure von Louis Cleveland Jones (Zeitschr. f. anorg. Chem. **20,** 212—220, **21,** 169—176. 1899). Das Verfahren ist auf die von Magnanini beobachtete und von Kahlenberg und Schreiner (**20,** 547) näher studierte Erscheinung gegründet, dass der Säurecharakter von Borsäure durch Zusatz von Mannit so ausgeprägt wird, dass die entstehende komplexe Säure mit Phenolphtaleïn titriert werden kann. Mit einem Jodidjodatgemisch reagiert die Mannitborsäure langsam, nach 12 Stunden sind nur 99% der berechneten Jodmenge frei gemacht. Darin sieht der Verf. eine Bestätigung der Angabe von Furry, dass die Säure ungefähr von der Stärke wie Citronen- und Weinsäure ist. *W. Böttger.*

---

31. Die Verflüchtigung des Osmiums im Luft- und Sauerstoffstrome von M. Vèzes (Zeitschr. f. anorg. Chem. **20,** 230—234. 1899). Mit Bezug auf die entsprechende Notiz von O. Sulc (**29,** 358) zitiert der Verf. einige Stellen aus Abhandlungen von H. Sainte Claire-Deville und H. Debray, in welchen diese Forscher auf die Bildung von Osmiumtetroxyd bei gewöhnlicher Temperatur hinweisen. Die Erscheinung wird erheblich durch die Beschaffenheit des Osmiums beeinflusst. Dies wird durch Annahme einer Veränderung der chemischen Eigenschaften gedeutet. Es ist dies aber wohl wesentlich eine Frage der Geschwindigkeit. *W. Böttger.*

---

32. Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren von Arthur Rosenheim (Zeitschr. f. anorg. Chem. **20,** 281—322. 1899).

Der Zweck dieser Untersuchung bestand in der Aufsuchung von Gesetzmässigkeiten, welche bezüglich der Bildung von Doppel- oder komplexen Salzen bestehen. — Der Verf. beschränkt sich auf die Mitteilung der mit einigen Mitarbeitern bestimmten Zusammensetzung und einiger Eigenschaften der Alkaliuranyloxalate, der Verbindungen des Antimontrioxyds und Wismutoxyds mit Alkalioxalaten und zinnoxalsaurer Salze. Im Anschlusse an diese und frühere Ergebnisse entwickelt der Verf. hypothetische Anschauungen über den Zusammenhang zwischen dem „Verwandtschaftsbegriff" (Affinitätsgrösse) und der Bildung von komplexen, resp. Doppelsalzen. Auf diese Betrachtungen, die nach des Verf. eigenen Worten noch in der Luft schweben, kann hier nur verwiesen werden. *W. Böttger.*

---

33. Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink von Hermann S. Schultze (Zeitschr. f. anorg. Chem. **20,** 323—332. 1899). Die Beobachtung bei der Elektrolyse von geschmolzenem, wasserhaltigem $ZnCl_2$, dass sich an der Kathode zunächst Wasserstoff entwickelt, und dass mit derselben die Bildung einer blaugrauen Verbindung parallel geht, hat den Verf. zu näherem Studium der Verhältnisse veranlasst. Das Ergebnis der Untersuchung ist, dass zunächst durch abgeschiedenes oder auch in die Schmelze getauchtes Zink Wasser zersetzt wird. Das blaugraue Produkt besteht aus Zinkoxyd, welches mit Zink verunreinigt ist.

Dass gewisse Proben von Zinkchlorid, welche beim Elektrolysieren auch Wasserstoff entwickeln, die andere Erscheinung nicht zeigen, beruht auf einem Gehalt an Säure. Zur Gewinnung von $ZnCl_2$, welches für elektrolytische Zwecke brauchbar ist, empfiehlt es sich, die Lösungen unter Zusatz von Säure einzukochen.

W. Böttger.

---

34. Über das Leitvermögen von geschmolzenem Chlorzink von Hermann S. Schultze (Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 333—339. 1899). Das nach der angegebenen Methode (s. vorhergeh. Ref.) gereinigte Chlorzink wurde auf sein Leitvermögen bei Verwendung von Wechselstrom mit einer der Arrheniusschen nachgebildeten Anordnung untersucht. Die Elektroden bestanden aus blankem Platin, resp. Silber. Die Unsicherheit der Bestimmungen besteht in dem unumgänglichen Nachhinken bei der Temperaturbestimmung durch ein Thermoelement, dessen Lötstelle mit einer Glashülle umgeben war. Der Fehler wird auf 5—10° geschätzt. — Auf die Veränderung der Elektrodenoberfläche durch Temperatursteigerung ist nicht Rücksicht genommen, da dieser Einfluss innerhalb der Versuchsfehler liegt. Die Leitvermögen eines Würfels von 1 cm Kantenlänge sind aus drei Bestimmungsreihen von 10 zu 10° graphisch interpoliert worden und betragen, ausgedrückt in reziproken Ohm, bei:

700°	0·460	450°	0·0570
650	0·354	400	0·0260
600	0·279	350	0·0088
550	0·180	300	0·00186
500	0·104	250	0·000026 (ungenau)

Den Schmelzpunkt des Chlorzinks bestimmte Verf. bei 290, resp. 297°, etwa 30° höher wie frühere Angaben. *W. Böttger.*

---

35. Über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxydgases von Victor Hoeper (Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 419—451 1899). Die nachfolgenden Angaben sind aus Messungen vom Typus: *Pt* | Luft | $^1/_1$-norm. *HCl* | Normalelektrode abgeleitet. Der Verf. fand das Potential am Platin:

für Sauerstoff und Luft	— 1·1 bis 0·9
„ Gemische von Luft und Kohlenoxyd	— 0·74 bis 0·71
„ Reines Kohlenoxyd	— 0·70 bis 0·60

Legt man das Potential des Sauerstoffs zu Grunde und berechnet den Partialdruck des Sauerstoffs, welcher dem Potential 0·75 entspricht, so ergiebt sich ein erheblich kleinerer Wert als der analytischen Zusammensetzung des Gasgemisches entspricht. Daraus schliesst der Verf., dass dem Kohlenoxyd ein eigenes Potential zukommt. — In der Beobachtung, dass das *Pt-CO*-Potential bei Zutritt von Luft ansteigt, sieht der Verf. eine Bestätigung der Vermutung, dass es sich hier um ein Sauerstoff-Kohlenoxyd-Mischpotential handelt.

Die Messung der Kette:

$$Pt \mid CO \mid {}^1/_1 HCl \mid HgCl \mid Hg \mid HgCl \mid {}^1/_1 HCl \mid O \mid Pt$$

ergab inkonstante Werte. Wurde das Platin durch Kohle ersetzt, so fand die Einstellung erheblich langsamer statt, aber die Werte sind den mit *Pt*-Elektroden erhaltenen ähnlich. Eintritt von Luft zur *CO*-Elektrode erniedrigt die Spannung der Kette, Zutritt von CO_2 scheint dagegen eine Erhöhung der Spannung zu ergeben. Das Potential $Pt \mid CO_2 \mid {}^1/_1 HCl$ wird zu — 0·91 angegeben. Auf die weiteren Angaben von Messungen zur Ermittelung der Stellung des Kohlenoxydpotentials, der Potentiale von *Pt*-Oxalsäure, *Pt*-Formaldehyd, *Pt*-Ameisensäure kann hier nur verwiesen werden. Der Versuch, das Kohlenoxydpotential auf ein Verdünnungspotential des Sauerstoffs, welcher mit *CO*- und CO_2-Bildung reagiert, zurückzuführen, ergab mit Benutzung der Deville-Buchererschen Zahlen einen Wert, welcher mit den Beobachtungen noch unaufgeklärte Unterschiede zeigt.

Über die Versuche, welche das Borcherssche Element betreffen, und bei deren Anstellung die Absicht bestand, von einer Kombination mit Platinelektroden unter stufenweisem Ersatz der abweichenden Bestandteile zum erwähnten Element zu gelangen, ist zu erwähnen, dass das Potential einer Platin- oder Kohleelektrode gegen eine Kupferchlorürlösung durch Einleiten von *CO* nicht erheblich verändert wird. Dagegen erweist es sich von entscheidendem Einfluss, wenn bei der Kombination:

$$Pt \mid CuCl_2 \mid HCl \mid HgCl \mid Hg \mid HgCl \mid HCl \mid CuCl \mid Pt$$

das Platin der einen oder der anderen Seite durch Kupfer ersetzt wird, indem dann eine erhebliche Zunahme der Spannung des vom Kupfer zum Platin (resp. Kohle) fliessenden Stromes eintritt. *W. Böttger.*

---

36. Über die Absorption des Stickstoffs von Walter Hempel (Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 19—20. 1899). Bei einer vergleichsweisen Bestimmung des Absorptionsvermögens verschiedener Stoffe und Gemische für Stickstoff bei der höchsten in einem Elementarofen erreichbaren Temperatur hat sich herausgestellt, dass ein Gemisch von 1 Teil fein verteiltem Magnesium, 5 Teilen gröblich gepulvertem Calciumoxyd und 0·25 Teilen Natrium in Stücken von 1—2 mm Durchmesser am wirksamsten ist. *W. Böttger.*

---

37. Über fluorierte Phosphate, Sulfate, Tellurate und Dithionate von R. F. Weinland und J. Alfa (Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 43—72. 1899). Die Verff. teilen über die Darstellungsmethode und die Eigenschaften sowie über die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchungen der folgenden Salze mit:

$P(OH)_3(OM)Fl$; $M = K, Rb, Cs$
$Se_2O_7Fl_2M_3H \cdot H_2O$; $M = K, Rb, Cs$
$Se_2O_7Fl_2M_3H \cdot H_2O$; $M = K, Rb$, und $SeO_3(OH)Fl(NH_4)_2$
$TeO_2Fl_2M_2 \cdot 3H_2O$; $M = K, Rb$,
$S_2O_5Fl_2M_2 \cdot 3H_2O$; $M = K, Rb$, und $Se_2O_5(OH)FlCs_2 \cdot H_2O$.

W. Böttger.

Bücherschau.

Die Kohlenoxydvergiftung in ihrer klinischen, gerichtsärztlichen und hygienischen Bedeutung von W. Sachs. IX + 236 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1900. Preis M. 4.—.

In der Förderung, welche die chemische Physiologie von der allgemeinen Chemie zu erwarten hat, ist eine Aufhellung der Lehre von den Giftwirkungen eine der interessantesten und hoffnungsvollsten Aufgaben, da beispielsweise eine Anzahl von Giften unzweifelhaft dadurch wirksam ist, dass sie die Reaktionsgeschwindigkeit für wichtige Vorgänge im Organismus, z. B. die Oxydation, erheblich herabsetzen. Vermutlich gehört auch das Kohlenoxyd zu diesen Giften.

Wenn auch das vorliegende Buch nicht von diesem Gesichtspunkte aus geschrieben ist, sondern nur den unmittelbaren Zweck einer Sammlung und Sichtung des auf dem Gebiete der Kohlenoxydvergiftung bekannten Materials verfolgt, so wird es doch dem Physiologen, der die Frage von dem oben angedeuteten Gesichtspunkte (für den sich schon bei Schönbein Vorarbeiten finden) in Angriff nimmt, zur Aufstellung und Prüfung einer entsprechenden allgemeinen Theorie das erwünschte Material in bequemer Form vermitteln. *W. O.*

Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe von J. Formanek. IX + 196 S. und 58 Tafeln. Berlin, J. Springer 1900. Preis M. 10.—.

Um einen vorliegenden unbekannten Farbstoff zu erkennen, löst ihn der Verf. in Wasser, Äthylalkohol oder Amylalkohol auf und beobachtet sein Absorptionsspektrum in einem mit Messvorrichtung versehenen grösseren Spektralapparate. Von der Lösung werden dann drei Proben mit Salpetersäure, Ammoniak und Kali versetzt und die entsprechenden Änderungen beobachtet. Hierdurch lassen sich genügende Unterschiede ermitteln, um alle vorkommenden Farbstoffe zu kennzeichnen.

Um dies leichter auszuführen, hat der Verf. die Farbstoffe zunächst nach ihrer Farbe eingeteilt und dann innerhalb jeder Farbe Untergruppen gebildet, die durch wesentliche Verschiedenheiten in der Anordnung der Absorptionsspektren gekennzeichnet sind. Durch die Beachtung dieser Gruppierung gelingt die Aussuchung eines vorgelegten Farbstoffes mit Leichtigkeit.

Die gemessenen Spektren sind auf einer grossen Anzahl von Tafeln in der bekannten, von Bunsen angegebenen Weise graphisch dargestellt.

Aus diseen Angaben lässt sich ersehen, dass man es mit einem sehr nützlichen Werke zu thun hat, dass seinem nächsten praktischen Zwecke gut entspricht. Die Bearbeitung des reichen mitgeteilten Materials vom stöchiometrischen Standpunkte aus ist nicht vorgenommen worden, lässt aber manches interessante Ergebnis erwarten.

Die Ausstattung des Buches ist vortrefflich. *W. O.*

Die Fermente und ihre Wirkungen von C. Oppenheimer. VIII + 349 S. Leipzig, F. C. W. Vogel 1900. Preis M. 10.—.

Wenn man aus dem Umfange der zusammenfassenden Litteratur auf die Verbreitung des Interesses an dem dargestellten Gegenstande schliessen darf, so stehen gegenwärtig die Fermenterscheinungen sehr im Vordergrunde. Denn es ist in ganz kurzer Zeit über eine nicht geringe Anzahl voneinander wesentlich unabhängiger Darstellungen zu berichten gewesen, welche diesen Fragen gewidmet sind, wobei je nach dem Verf. die eine oder die andere Seite mehr zur Geltung kam.

Das vorliegende Werk erhebt den Anspruch, durch die prinzipielle Feststellung des Begriffes Ferment die Grundlage eines wissenschaftlichen Lehrgebäudes dieses Gebietes zu liefern. Vollkommen zutreffend wird zunächst ausgesprochen, dass eine solche Grundlegung nur eine energetische sein kann. Sieht man aber zu, wie das Programm ausgeführt wird, so ergiebt sich, dass die versuchte Grundlegung weder richtig, noch energetisch ist. Sie ist vielmehr in einem wesentlichen Punkte irrtümlich und ausserdem in ihrer Ausführung viel mehr mechanistisch als energetisch.

Die Definition, die S. 15 von dem Begriffe Ferment gegeben wird, lautet: „Ein Ferment ist das materielle Substrat einer eigenartigen Energieform, die von lebenden Zellen erzeugt wird und mehr oder weniger fest an ihnen haftet, ohne dass ihre Wirkung an den Lebensprozess als solchen gebunden ist; diese Energie ist im stande, die Auslösung latenter (potentieller) Energie chemischer Stoffe und ihre Verwandlung in kinetische (Wärme, Licht) zu bewirken; in der Weise, dass der chemische Stoff dabei so verändert wird, dass der neu entstehende Stoff oder die Summe der neu entstehenden Stoffe eine geringere Verbrennungswärme besitzt, als der ursprüngliche Stoff. Das Ferment selbst bleibt bei diesem Prozess unverändert. Es wirkt spezifisch, d. h. jedes Ferment richtet seine Thätigkeit nur auf Stoffe von ganz bestimmter struktureller und stereochemischer Anordnung."

Es wird also zunächst eine neue Energieform statuiert, welche sich in den Fermenten bethätigen soll. Suchen wir nach den Kennzeichen für diese, so ergeben die Darlegungen keinen Versuch einer solchen Kennzeichnung; vielmehr wird nur mitgeteilt, dass die Fermentwirkungen als Teilerscheinungen der „ominösen" katalytischen Prozesse aufzufassen seien und nicht weiter reduziert werden können, weil die Lehre von den einfachen chemischen Umwandlungen und der chemischen Affinität erkenntnistheoretisch noch ein einziges grosses Rätsel sei. Dies erklärt uns den Standpunkt des Verf. einigermassen. Für die in den älteren Lehrbüchern üblichen Definitionen und Erklärungen der „Affinität" ist diese Schilderung allerdings zutreffend. Für den Standpunkt, den die heutige Affinitätslehre erreicht hat, ist die Beurteilung aber ganz ungerecht. Seit Horstmann und Willard Gibbs sind die chemischen Erscheinungen erkenntnistheoretisch auf den gleichen Boden gestellt, wie etwa die mechanischen Erscheinungen oder sonst ein gut durchgearbeitetes Kapitel der Physik.

Ein anderer wichtiger Irrtum ist der, dass die Fermente irgend eine Energieübertragung auf die Stoffe bewirken, die sie durch ihre Anwesenheit verändern. Der Verf. ist hierüber zu einer halben Klarheit gediehen, da er, wenn auch nicht in richtiger Formulierung, sich der Erkenntnis nähert, dass durch Fermente nur solche Vorgänge bedingt werden, welche auch ohnedies vor sich gehen könnten, d. h. durch welche die freie Energie des Gebildes abnimmt. Aber er begeht den Irrtum, dass er die freie Energie mit der gesamten verwechselt, und dass er ferner annimmt, bei jeder Verbindung werde Energie verbraucht, bei jeder Trennung welche entwickelt. Daher kommt er auch zu dem Dekret; „eine Vereinigung zweier Stoffe kann nie durch ein Ferment erfolgen" (S. 153). Dass sich der Verf. unter solchen Umständen mit den schönen Untersuchungen von Hill nicht zurechtzufinden weiss, ist erklärlich; er hilft sich, indem er sie in Zweifel zieht (S. 55).

Der lebenden Zelle gestattet er dagegen, den zweiten Hauptsatz zu verletzen (in seinem Sinne) indem er Seite 77 schreibt: „Während wir nun anzunehmen berechtigt sind, dass die Fähigkeit der Aufnahme löslicher Stoffe unter Bindung von Energie ein Privileg der lebenden Zelle ist, dass nur diese im stande ist, solche endothermale Prozesse zu vollziehen . . .".

Aus diesen Beispielen, die sich noch reichlich vermehren liessen, sieht man, dass dem Verf. die erforderlichen Kenntnisse der allgemeinen Chemie, die zu einer sachgemässen Beurteilung der chemischen Wirkungen der Fermente erforderlich wären, nicht zu Gebote stehen. Heute, wo die Erwerbung solcher Kenntnisse durch zahlreiche Lehrbücher erleichtert wird, und wo auch von medizinischer und physiologischer Seite vielfach auf die hier gewonnenen Fortschritte hingewiesen worden ist, darf man ihre Beherrschung von einem Autor verlangen, der einen chemischen Gegenstand wie den vorliegenden behandeln will. Gerade der Umstand, dass der Verf. ein Gefühl für das Richtige hat, und nur durch den erwähnten Mangel verhindert wird, dieses zu finden und auszusprechen, soweit es uns schon jetzt möglich ist, bedingt, dass sein Buch in den Kreisen, für die es bestimmt ist, eher verwirrend als aufklärend wirken muss.

Um diesen negativen Bericht positiv zu schliessen, sei hier noch in aller Kürze die Auffassung dargelegt, die dem Berichterstatter vom gegenwärtigen Standpunkte als die angemessenste erscheint. Hiernach gehören die Fermente in die grosse Klasse der katalytisch wirkenden Stoffe. Diese sind durch die Eigenschaft gekennzeichnet, dass sie die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge im positiven oder negativen Sinne ändern. Die fraglichen Vorgänge sind nur solche, die unter Verminderung der freien Energie stattfinden, also auch freiwillig eintreten und verlaufen können; allerdings ist bei vielen von ihnen die Reaktionsgeschwindigkeit ohne die Anwesenheit eines Katalysators unmerklich klein. Da die absolute Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges energetisch nicht bestimmt ist, so erfordert die Änderung dieser Geschwindigkeit keinen Aufwand irgend welcher Energie.

Von den anorganischen Katalysatoren sind die Fermente nicht wesentlich verschieden. Insbesondere ist man nicht berechtigt, ohne weiteres anzunehmen, dass sie alle zu einer und derselben Klasse von Stoffen analoger Konstitution gehören. Die von den Organismen gebildeten und benutzten Katalysatoren haben allerdings, soweit man sie bisher kennt, die Eigenschaft, ihre Wirksamkeit bei etwas höherer Temperatur zu verlieren; doch erscheint es als durchaus nicht aus-

geschlossen, dass man später Fermente oder organische Katalysatoren auffinden wird, welche auch höhere Temperaturen vertragen. Nach allgemeinen energetischen Prinzipien muss ein Katalysator, der einen bestimmten Vorgang beschleunigt, auch den entgegengesetzten Vorgang, der zum schliesslichen Gleichgewicht führt, beschleunigen. Wegen der grossen Veränderlichkeit der Fermente und wegen ihrer Empfindlichkeit gegen gleichzeitig anwesende dritte Stoffe hat man diese Umkehrung meist nicht beobachten können. Die obenerwähnten Versuche von Hill lassen indessen kaum einen begründeten Zweifel an der grundsätzlichen Möglichkeit solcher entgegengesetzter Beschleunigungen übrig.

An diese Grundzüge lassen sich naturgemäss ausgedehnte weitere Erörterungen schliessen. Diese müssen jedoch einer anderen Stelle vorbehalten bleiben.

W. O.

Le Fluor et ses composés par M. Henri Moissan. XII + 396 S. Paris, G. Steinheil 1900.

Der berühmte Entdecker des elementaren Fluors hat in dem vorliegenden Bande seine mannigfaltigen Untersuchungen über dieses Element zu einem sehr interessanten Ganzen vereinigt, das vermöge einer besonderen Lebhaftigkeit der Darstellung sich weit angenehmer liest, als bei einer so ausgedehnten Abhandlung aus der präparativen Chemie zu vermuten wäre.

Das Buch zerfällt in die folgenden Kapitel. Isolierung des Fluors; neue Apparate zu seiner Darstellung; physikalische Eigenschaften (Dichte, Farbe, Spektrum, Verflüssigung, Verbindungswärme); Verbindungen des Fluors mit den Metalloiden; Verbindungen mit den Metallen; Wirkung auf einige organische Verbindungen; einige Konstanten und Eigenschaften (Atomgewicht, Wirkung des Fluors und des Fluorwasserstoffs auf Glas, Volumzusammensetzung des Fluorwasserstoffs, Stellung des Fluors unter den Elementen); Schluss. Bibliographie.

Ein Auszug des reichen Inhaltes verbietet sich bei dem Umfange der Werkes; doch sind vielleicht einige Worte über seinen allgemeinen Charakter zeitgemäss. Es giebt uns einen Einblick in die Arbeitsweise eines der erfolgreichsten Forscher auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, und dieser Einblick wird uns heute um so wertvoller sein, als von verschiedenen Seiten ein Notschrei darüber erhoben worden ist, dass Deutschland, das so lange an der Spitze der chemischen Forschung gestanden hat, nunmehr in der anorganischen Chemie von den anderen Ländern in den Hintergrund gedrängt worden ist.

Der Thatbestand ist zuzugeben. Die Ursache liegt gleichfalls klar zu Tage; sie liegt im unverhältnismässigen Überwiegen der organischen Chemie in unseren Laboratorien. In Deutschland ist es seit fünzig Jahren selbstverständlich, dass der Hauptprofessor der Chemie an jeder Universität und wohl auch an den meisten technischen Hochschulen ein „Organiker" ist. Dies ist die natürliche Folge der ungewöhnlichen Entwickelung gewesen, die auf diesem Gebiete im letzten halben Jahrhundert stattgefunden hat, und an der sich die deutschen Forscher in erster Linie beteiligt haben. Kann es uns Wunder nehmen, wenn unsere Nachbarn, welche die Vorteile dieser Einseitigkeit nicht genossen haben, auch von ihren Nachteilen verschont bleiben, und dass die an der einen Seite aufgesparte Energie nach der anderen Seite Erfolge ergiebt, die uns versagt blieben?

Nun scheint kein Anlass vorhanden zu sein, diesen Zustand gleich als den Anfang vom Ende anzusehen und die Überflügelung der deutschen Chemie zu

prophezeien. Ist doch eine der grössten chemisch-industriellen Umwälzungen auf anorganischem Gebiete, der wir entgegengehen, die Herstellung der Schwefelsäure durch die katalytische Wirkung des Platins von Döbereiner und Magnus bis auf Winkler und die ungenannten Chemiker der Badischen Anilin- und Sodafabrik sowie der Höchster Farbwerke ganz und gar ein Ergebnis deutscher Arbeit; ebenso liessen sich andere wichtige Entdeckungen nennen. Aber auch das nähere Studium des vorliegenden Werkes dürfte uns den gesunkenen Mut wieder heben. Hat die Betrachtung überwundener Schwierigkeiten schon an und für sich diese Wirkung, so überzeugen wir uns hier, wie auch die glücklichste ursprüngliche Begabung nur dann Erfolge erringt, wenn eine nicht zu ermüdende Ausdauer den Forscher bei allen anfänglichen Misserfolgen aufrecht erhält. Gerade der Umstand, dass der ausgezeichnet begabte und mit einer an Wöhler gemahnenden Glückshand gesegnete Forscher Jahre vergeblichen Suchens hat zubringen müssen, bevor ihm sein Fund gelang, wird uns daran erinnern, dass Energie und Ausdauer auch dem Deutschen nicht spärlich zugemessen sind, und dass, wenn wieder unsere jungen Kräfte sich der anorganischen Chemie zuwenden werden, die Früchte nicht auf sich werden warten lassen, wenn auch solche Hauptfunde wie der vorliegende, nur wenigen vorbehalten bleiben.

Aber noch eine andere Bemerkung möge nicht unterdrückt werden. Bei aller Bewunderung des Forschers, der uns hier seine Ergebnisse mitteilt, bleibt für den heutigen Chemiker noch etwas zu wünschen übrig. Die Art der Bearbeitung des Gegenstandes ist so, wie sie uns an den Altmeistern unserer Wissenschaft entgegenzutreten pflegte: es wird die Darstellung des neuen Stoffes geschildert, seine sinnfälligen Eigenschaften werden gekennzeichnet, die Analysen ergeben die Zusammensetzung . . . und dann geht der unermüdliche Forscher zu einem neuen Stoffe über. Aber der heutige Chemiker möchte mehr. Erfährt er, dass die Darstellung des Fluors auf der Elektrolyse einer Lösung von Fluorkalium in Fluorwasserstoffsäure beruht, indem diese für sich nicht leitende Flüssigkeit durch die Auflösung des Salzes leitend gemacht wird, so möchte er etwas über den Betrag der Leitfähigkeit erfahren, über den Einfluss der Konzentration und der Temperatur auf diese für die Reaktion so fundamentale Eigenschaft etc. Ebenso erhebt sich bei den neuen gasförmigen Stoffen, die beschrieben werden, alsbald die Frage nach ihren kritischen Konstanten und was sonst damit zusammenhängt. Dies sind Sachen, die den Entdecker des Fluors nicht interessieren; er überlässt sie den späteren Mitarbeitern und begnügt sich mit der Entdeckung und Kennzeichnung seiner Verbindungen.

Hier ist der Punkt, wo der Wettbewerb einzusetzen hat. Die Chemie ist ja zur Zeit über die präparative und systematische Stufe hinaus geschritten und entwickelt sich zu einer rationellen Wissenschaft. Mögen die Forscher, die sich der anorganischen Chemie zuwenden und das bei uns so lange vernachlässigte Feld zu bebauen unternehmen, sich dessen erinnern, dass der Wissenschaft inzwischen neue und weittragende Hilfsmittel und Anschauungen zugewachsen sind, die zu neuen Fragestellungen und neuen Ausblicken Anlass geben: dann werden sie im friedlichen Wettkampf der Nationen um die Palme der Wissenschaft Sonne und Wind für sich haben. *W. O.*

Über die Autoxydation[1]).

Von

F. Haber.

(I. Mitteilung.)

§ 1. **Die Lage der Frage.** Über die Autoxydation ist in den letzten Jahren eingehend und von verschiedenen Seiten gehandelt worden[2]). Dabei ist der alte Traubesche Gedanke von der fundamentalen Rolle, welche dem Wasser bei nassen Autoxydationen zukommt, zu gunsten von Vorstellungen in den Hintergrund getreten, welche Erfahrungen auf dem Gebiete der trockenen Autoxydation zum Ausgangspunkt der Betrachtung wählen und das Wasser als nebensächlichen Faktor ansehen.

Zwei Vorstellungsweisen über die trockene Autoxydation sind geläufig. Die eine wird vertreten von van't Hoff, Ewan, Jorissen, die andere von Engler, Wild, Bach. Die Gründe zu gunsten der zweiten sind wohl derzeit als die besseren anerkannt. Doch dürfte es nicht unmöglich sein, zwischen beiden zu vermitteln. Ihr Inhalt lässt sich dahin charakterisieren, dass nach der einen polar entgegengesetzte Sauerstoffatome existieren und oxydieren, nach der anderen ganze Sauerstoffmole unter Superoxydbildung aufgenommen werden.

---

[1]) In anderer Fassung und Gliederung habe ich diese Gedanken in der Physikalischen Zeitschrift **1**, 419 (1900) mitgeteilt.

[2]) Man vergl. Engler, Engler und Wild, Engler und Weissberg, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1669; **31**, 3046 und 3055; **33**, 1090. 1097. 1109. — Bach, Compt. rend. **124**, 951. — Chem. Centralblatt 1897, II, 828. — Moniteur scientifique 1897, 479. — Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1506. — Jorissen, Diese Zeitschr. **22**, 34 (1897) und **23**, 667 (1897). — Manchot, Göttinger Habilitationsschr. 1890. Leipzig, Veit & Co. — Bistrzycki, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 476. — Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 113. — v. Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1569. — Nernst, Lehrbuch der physik. Chemie (2. Aufl.) 661.

Eine vortreffliche Übersicht bietet Bodländer: Über langsame Verbrennung in Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **3**, 385.

Von der physikalisch-chemischen Seite her behandeln das Problem vornehmlich Ewan, Diese Zeitschr. **16**, 321 (1890). — van't Hoff, Diese Zeitschr. **16**, 413 (1895). — Ihle, Diese Zeitschr. **22**, 114 (1897). — Man vergl. Richarz und Lonnes, Diese Zeitschr. **20**, 144 (1896).

An dieser Stelle soll zunächst gezeigt werden, dass die nasse Autoxydation in Übereinstimmung mit der Erfahrung aus der van't Hoffschen Dynamik sich herleiten lässt, und dass diese Darstellung zu neuen experimentell fruchtbaren Gesichtspunkten leitet. Fälle, in denen Ozonbildung stattfindet, bleiben indessen von der Betrachtung ausgeschlossen.

§ 2. **Die dynamische Gleichung:** Als Ausgangspunkt bietet sich der Betrachtung der Doppelcharakter des Wasserstoffsuperoxyds, seine Eigenschaft, oxydierend und reduzierend zu wirken. Die freie Energie der Kette: Metall | Metallhydroxyd | Sauerstoff ist nach van'tHoffs Darstellungsweise:

$$A'' = \frac{RT}{4}\left[\ln k - \ln \frac{C^2_{M(OH)_2}}{C^2_M . C_{O_2} . C^2_{H_2O}}\right], \tag{1}$$

wenn M der Einfachheit halber zweiwertig genommen wird. Durch Zerlegung ergiebt sich:

$$A = \frac{RT}{2}\left[\ln k' - \ln \frac{C_{H_2O_2} . C_{M(OH)_2}}{C_M . C_{O_2} . C^2_{H_2O}}\right] \tag{2}$$

$$A' = \frac{RT}{2}\left[\ln k'' - \ln \frac{C_{M(OH)_2}}{C_M . C_{H_2O_2}}\right] \tag{3}$$

entsprechend:

$$M + O_2 + 2H_2O = M(OH)_2 + H_2O_2, \tag{4}$$

$$M + H_2O_2 = M(HO)_2 \tag{5}$$

Nun können praktisch (4) und (5) und somit (2) und (3) scheinbar selbständig und unabhängig sein, indem die Reduktions- oder die Oxydationsfunktion des Wasserstoffsuperoxyds einseitig erlahmt. Darin sehe ich den Kernpunkt für die Deutung nasser Autoxydationen. Der Traubesche Gedanke läuft auf einseitiges Erlahmen von (5) hinaus und er deckt, wie ich glaube, die typischen Fälle nasser Autoxydation. Die Superoxydtheorie hingegen postuliert überall Körper, die mit der Überschwefelsäure das Vermögen teilen, unter Wasserstoffsuperoxydbildung zu zerfallen; sie tritt damit in letzter Linie für einseitige Verwirklichung von (5) ein. Ein solcher Prozess ist meines Erachtens möglich, aber er bildet die Ausnahme.

§ 3. **Die Gleichung (4):** Die einfachste Sachlage und zugleich ein Belegmaterial von überraschender Reichhaltigkeit trifft man an, wenn man Verhältnisse betrachtet, bei denen Wasserstoffsuperoxyd als solches bei der Autoxydation erhalten bleibt oder als Kalksuperoxyd, Bariumsuperoxyd, d. h. in Formen auftritt, welche sich auf das natürlichste

aus der Zusammensetzung der benutzten Lösung und bekannten Eigenschaften des Superoxyds verstehen. Dass hier der Vorgang der Gleichung (4) folgt, ist eine Vorstellung, die sich von selbst aufdrängt durch die Betrachtung der Resultate von M. Traube[1]) und von Richarz und Lonnes (loc. cit.), welche übereinstimmend fanden, dass an der Kathode pro $2+'$ ein Mol Superoxyd aus gelöstem Sauerstoff entsteht, wenn dieser Elektrode Potentiale von passender Tiefe aufgezwungen werden. Wenn dieser Vorgang an der Kathode geschieht, so wird an der Anode entweder ein Atom Sauerstoff entladen oder eine entsprechende Menge Metall gelöst, bezw. oxydable Substanz oxydiert werden. Es bietet sich sofort die Vorstellung eines Primärelements mit einer löslichen Anode oder mit einer unangreifbaren Elektrode, die in eine oxydable Lösung taucht, während seine Kathode durch Sauerstoff unter den von Traube und Richarz und Lonnes studierten Bedingungen mit Bildung von Wasserstoffsuperoxyd depolarisiert wird. Ein solches Primärelement gehorcht der Gleichung (4), bezw. dynamisch der scheinbar isoliert wirkenden Gleichung (2), sofern es überhaupt arbeitet. Dies aber hängt nur von der Lage des Anodenpotentials und dem Bestehen einer passenden Stromstärke ab. Letztere Bedingung folgt aus der Erwägung, dass bei beliebig langsamen Umsetzungen die scheinbare Unabhängigkeit von (2) und (3) verschwindet. In diesen Betrachtungen liegt eines der Hauptmomente für die Auffassung von (4) als typischen nassen Autoxydationsvorganges.

§ 4. **Die Wasserstoffsuperoxydpotentiale**: Ich habe früher mit S. Grinberg[2]) gezeigt, dass Wasserstoffsuperoxyd einer platinierten Platinelektrode um so tiefere Potentiale aufzwingt, je konzentrierter es ist, und dass man durch Verdünnen und Konzentrieren des Superoxyds die Potentiale auf und nieder gehen lassen kann. Das Wasserstoffsuperoxyd zeigt mithin die Eigenschaft eines reversiblen Reduktionsmittels, und da sein Entstehen und Verschwinden danach stets mit dem Entstehen und Verschwinden zweier Hydroxylionen verknüpft ist, so folgt sofort für das Elektrodenpotential:

$$E = -\frac{RT}{2} \ln C_{H_2O_2} . C^2_{OH} + \text{konst.} \qquad (6)$$

Diese Beziehung stellt ein Grenzgesetz dar. Ihre genaue Verwirklichung würde voraussetzen, dass Wasserstoffsuperoxyd nur als Reduk-

[1]) Sitzungsbericht der Berl. Akad. 1887, 1048. Siehe auch Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1473.

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **18**, 37.

tionsmittel wirkt, dass also (4) wieder rein isoliert auftritt. Eine Erfüllung in gewissen Grenzen ist hingegen denkbar und, wie einer experimentellen Mitteilung vorgreifend bemerkt sei, auch gefunden worden. Hier sei darauf hingewiesen, dass die Nernstsche Formel für eine lösliche reversible Metallelektrode:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_M}{C_{M^{\cdot\cdot}}} \tag{7}$$

— zweiwertiges Metall der Einfachheit wegen vorausgesetzt — das Anodenpotential einer Autoxydationskette ausdrückt, die nach der Formel (4) arbeitet, Gleichung (6) hingegen das Kathodenpotential einer solchen Kette. Vereinigung beider Gleichungen (6) und (7) giebt in der That sofort die Kettengleichung gemäss Formel (2), wenn man beachtet, dass in (6) molekularer Sauerstoff und Wasser als Phasen konstanter Konzentration behandelt sind, und dass Metallhydroxyd durch ein Dissociationsgleichgewicht mit den Metall- und Hydroxylionen verknüpft ist. Man hat also:

$$C_{M(OH)_2} = C_{M^{\cdot\cdot}} . C^2_{OH^{\cdot}} . K \tag{8}$$

$$C_{O_2} . C^2_{H_2O} = \text{konst.} \tag{9}$$

$$A = -\frac{RT}{2}\left[\ln C_{H_2O_2} . C^2_{OH^{\cdot}} - \ln \frac{C_M}{C_{M^{\cdot\cdot}}}\right] + \text{konst.}$$

$$= \frac{RT}{2}\left[\ln k - \ln \frac{C_{H_2O_2} . C_{M(OH)_2}}{C_M}\right] \tag{10}$$

übereinstimmend — in Beachtung von Gleichung (9) — mit Gleichung (2). Die später zu beschreibenden Versuche zur Bestätigung von (6) stützen somit die Auffassung von (4) als die des dominierenden Vorgangs. Auch ein älteres Ergebnis M. Traubes ist hier anzuziehen, welches dahin geht, dass Wasserstoffsuperoxyd nur bei kathodischer, nicht bei anodischer Polarisation auftritt. Aus (6) folgt, dass tiefen Potentiale hohe Superoxydkonzentrationen, hohen verschwindende zugeordnet sind, und die anodische Superoxydbildung würde danach bedeuten, dass ein Zustand äussersten Ungleichgewichts, höchster Instabilität für das Reduktionsmittel Wasserstoffsuperoxyd sich herausbildet. Das Potential des Oxydationsmittels Wasserstoffsuperoxyd kennt man noch nicht. Es müsste nicht nur den gelegentlich wahrgenommenen gleichsinnigen Gang mit der Wasserstoffsuperoxydkonzentration aufweisen, sondern um den Betrag der freien Energie, die beim katalytischen Zerfall des Superoxyds verloren geht, über dem Sauerstoffpotential liegen. Diese negative Seite der Sache spricht wieder für das vorzugsweise Wirken von (4).

§ 5. **Die Oxydationswirkung des Wasserstoffsuperoxyds:** Die Gleichung (2) sagt aus, dass die freie Energie der Autoxydation bei zureichendem Anwachsen der Superoxydkonzentration Null wird. Fehlt es an einer Hilfsreaktion, welche Wasserstoffsuperoxyd wegnimmt, so ist nichts leichter möglich, als dass eine nachweisliche Oxydation ausbleibt, weil der gesamte Vorgang erlahmt, ehe die entstehenden Superoxyd- und Oxydkonzentrationen in das Bereich des analytisch nachweisbaren hineingewachsen sind. Die Reaktion, welche das Superoxyd wegnimmt, folgt aus (1) und (3) mit Notwendigkeit. Sie ist formelmässig durch (5), dynamisch durch (3) gegeben. Ein Ausbleiben von (3) giebt also eine zureichende Erklärung dafür ab, warum eine Oxydation unter Umständen nicht stattfindet, wo nach anderen rein chemischen Erwägungen ihr Eintritt durch nichts behindert erscheint. M. Traube[1]) hat den wichtigen Erfahrungssatz an der Hand eigener und fremder Beobachtungen aufgestellt, dass die Metalle in Lösungen nicht rosten, in denen sie gegen Wasserstoffsuperoxyd beständig sind, z. B. Eisen in Sodalösung. Eine neuerliche Bambergersche[2]) Angabe ist hier ebenfalls anzuführen, wonach in interessanten Fällen die Begünstigung der Wirkung von Luft und Wasser durch die Zusammensetzung der Lösung mit der Begünstigung oxydativer Wirkungen des Wasserstoffsuperoxyds auf den untersuchten Körper zusammentrifft.

§ 6. **Der Fall hälftiger Sauerstoffteilung.** Gleichung (2) und (3) stellen danach die gewöhnliche Oxydation durch Luft und Wasser dar, wie sie z. B. die Hydroxydule des Eisens, Mangans, Kobalts erleiden. Man ist nicht gehindert, den Vorgang als einen hälftigen anzusehen, indem eine gewisse Menge des Oxydationsproduktes primär, die zweite gleiche Menge sekundär durch Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, aber es fehlt an einer Möglichkeit, diese hälftige Teilung wahrzunehmen. Diese Möglichkeit bietet sich indessen, sobald zwei oxydable Körper vorhanden sind und somit vier scheinbar unabhängige Gleichungen der freien Energie möglich werden:

a. $$A^{I} = \frac{RT}{2}\left[\ln k' - \ln \frac{C_{H_2O_2} \cdot C_{M(OH)_2}}{C_M \cdot C_{O_2} \cdot C^2_{H_2O}}\right]$$

b. $$A^{II} = \frac{RT}{2}\left[\ln k'' - \ln \frac{C_{M(HO)_2}}{C_M \cdot C_{H_2O_2}}\right]$$

} für den oxydablen Körper M

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1884.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, loc. cit.

c. $$A^{III} = \frac{RT}{2}\left[\ln k''' - \ln \frac{C'_{H_2O_2} \cdot C_{M'(HO)_2}}{C_{M'} \cdot C_{O_2} \cdot C^2_{H_2O}}\right]$$ für den oxydablen Körper M'

d. $$A^{IV} = \frac{RT}{2}\left[\ln k'''' - \ln \frac{C_{M(HO)_2}}{C_{M'} \cdot C'_{H_2O_2}}\right]$$ für den oxydablen Körper M'

Wenn die Erfahrung lehrt, dass hier oft eine hälftige Teilung des Sauerstoffs nach der Formel:

$$M + M' + O_2 = MO + M'O$$

auftritt, so ist es sehr naheliegend, zu schliessen, dass hier die Gleichungen *a* und *d*, bezw. *b* und *c* sich zusammenfügen, indem das andere Paar erlahmt. Dies bedeutet, wenn wir *a* und *d* als erfüllt ansehen, also nach Englers[1]) Redeweise unter M den Acceptor, unter M' den Autoxydator begreifen, dass der Acceptor als Wasserstoffsuperoxydbildner, der Autoxydator als Wasserstoffsuperoxydverbraucher auftritt. Es muss dann ein erheblicher Unterschied in der Wasserstoffsuperoxydempfindlichkeit von M und M' bestehen, und an mehreren bisher untersuchten Fällen hat sich dies auf das einfachste experimentell bestätigen lassen, worüber in der II. Mitteilung berichtet wird. Hervorzuheben ist hier der Fall, den Jorissen klar gelegt hat, dass in Bikarbonatlösung arsenige und schweflige Säure sich hälftig oxydieren. Während die im ersten Paragraphen erwähnten Theorien hier zu nicht erweislichen oder gar dem chemischen Urteil widerstrebenden Reaktionsmechanismen führen, deutet sich das experimentelle Ergebnis leicht aus dem grossen Unterschied in der Wasserstoffsuperoxydempfindlichkeit des Natriumsulfits und des Natriumarsenits, welcher sich bei bezüglichen Versuchen feststellen liess.

§ 7. **Die Gaskette.** Wasserstoffsuperoxyd erleidet durch platiniertes Platin und viele andere Substanzen katalytischen Zerfall. Bredig und Müller von Berneck[2]) haben das in ausgezeichneter Weise vom physikalisch-chemischen Standpunkt klar gelegt. Dieser katalytische Zerfall steht in einer nahen Beziehung zu den Gleichungen (1), (2), (3). Die doppelte Eigenschaft, als reversibles Oxydations- und Reduktionsmittel zu wirken, bestimmt nämlich für den stabilen Gleichgewichtszustand die neben Wasser und Sauerstoff mögliche Superoxydkonzentration eindeutig. Für eine unveränderliche Sauerstoffsättigung und eine gleichbleibende Wasserdampftension ist nur eine Superoxydkonzentration

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1097 Anm. [2]).

[2]) Diese Zeitschr. **31**, 258 (1899). Der Korrespondenz mit meinem Freunde Bredig verdanke ich mehrere Hinweise in diesen Fragen, die mir von grossem Werte waren.

im Gleichgewicht möglich. Für sauerstoffgesättigte Lösung besteht diese danach an einer platinierten Elektrode in der Gaskette.

Für den berühmt gewordenen doppelten Knickpunkt, welchen man in den Kurven der Zersetzungsspannung beobachtet bei 1·08 und 1·68 Volt, bietet sich damit eine Erklärung, welche von den Schwierigkeiten frei ist, die Ostwald[1]) (und Luther) gegen die Nernstsche Deutung vorgebracht haben. Der Knick bei 1·08 Volt entspricht einem Stromdurchgang, bei dem das Wasserstoffsuperoxydgleichgewicht sich einstellt, den Knick bei 1·68 Volt hingegen kennzeichnet der Mehraufwand an freier Energie, welchen das Ausbleiben, bezw. Zurücktreten der Katalyse des Superoxyds und somit die mangelhafte oder fehlende Gleichgewichtsherstellung nach: $O_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2O_2$
nötig macht. Hiermit kann die schwache katalysierende Wirkung blanken Platins auf Wasserstoffsuperoxyd als Ursache des doppelten Knicks angesprochen werden.

§ 8. **Das atomistische Schema.** Die Betrachtungen der voranstehenden Paragraphen werden ungemein anschaulich durch ein atomistisches Schema, über dessen physikalische Realität Zweifel bestehen können. Doch wird man gelten lassen, dass vieles für eine solche spricht.

Man zerlegt: $O_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2O_2$

in: $$O_2 \rightleftarrows O + O, \qquad (8)$$

$$O_2 + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + O. \qquad (9)^2)$$

Den Sauerstoffatomen kann man eine sehr kleine Konzentration zuschreiben. Es sei aber angenommen, dass z. B. in einer Platinelektrode, die als Sauerstoffelektrode arbeitet, eine endliche Konzentration besteht, und dass diese Sauerstoffatome mit allen anderen Sauerstoffformen, die etwa im Platin existieren, durch Gleichgewichte verknüpft sei, so dass das Potential durch die Beziehung (10):

$$E = RT \ln \frac{C_O}{C^2_{OH'}} \qquad (10)$$

gedeckt wird.

Mit Hilfe von:

$$C_{O_2}.C_{H_2O} = C_{H_2O_2}.C_O.k \quad \text{und} \quad C_{O_2}.C_{H_2O} = \text{konst.},$$

folgt sofort: $$E = -\frac{RT}{2} \ln C_{H_2O_2}\, C^2_{HO'} + \text{konst.} \qquad (6)$$

Die drei typischen Autoxydationsfälle werden:

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 181 (1899).

[2]) Durch Subtraktion [(9)—(8)] folgt $H_2O_2 \rightleftarrows H_2O + O$. Diese Gleichung zusammen mit (9) betrachtet, ist innerlich übereinstimmend mit (4) und (5).

$$(\alpha)\qquad \begin{array}{l} O_2 + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + O \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad M + O + H_2O = M(HO)_2 \end{array}$$

$$(\beta)\qquad \begin{array}{l} O_2 + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + O \\ \qquad\qquad\quad \downarrow \qquad\quad \downarrow \\ \qquad\qquad\quad M \qquad M + O + H_2O \\ \qquad\qquad\quad \downarrow \qquad\quad \downarrow \\ \qquad\qquad\quad M(HO)_2 \quad M(OH)_2 \end{array}$$

$$(\gamma)\qquad \begin{array}{l} O_2 + H_2O_2 \rightleftarrows H_2O_2 + O \\ \qquad\qquad\quad \downarrow \qquad\quad \downarrow \\ \qquad\qquad\quad \text{Autoxydator} \quad \text{Acceptor} \\ \qquad\qquad\quad \text{Oxyd I.} \quad \text{Oxyd II.} \end{array}$$

Die Bedingung von (α) ist, dass das Gleichgewicht (8) sich nicht, bezw. äusserst langsam herstellt. Gleich leichte und schnelle Herstellung von (8) und (9) würde mit sich bringen, dass (α) unmöglich beobachtet werden könnte. Die häufige Verwirklichung von (α) sagt in diesem Lichte betrachtet aus, dass Gleichung (8) ein selten glatt realisierter Vorgang ist.

§ 9. **Trockene und nasse Autoxydation.** Damit aber ist die Brücke geschlagen zwischen nasser und trockener Autoxydation. Man versteht zunächst M. Traubes[1]) Versuch, der auf Dixons[2]) Ermittelungen fusst, wonach Kohlenoxyd in Abwesenheit von Wasser so schwer Kohlensäure bildet. Weiter erscheint jene durchgängige Erleichterung[3]) der Oxydationsvorgänge durch Wasser als ein Ausfluss der Eigentümlichkeit von (8) sich schwer, der korrespondierenden Eigentümlichkeit von (9) sich leicht herzustellen, indem zunächst die Sauerstoffatome in diesen Fällen als die eigentlich wirksamen Oxydantien betrachtet werden. Fehlt das Wasser, und mangelt ein Katalysator, welcher bewirkt, dass die Beziehung (8) mit merklicher Geschwindigkeit verbrauchte Sauerstoffatome nachliefert, so würden Sauerstoffwirkungen unterbleiben, wenn nicht die Möglichkeit bestände, dass Sauerstoffmole als Ganzes aufgenommen werden können. Dass sie sich in zahlreichen Fällen verwirklicht, ist ein experimentelles Resultat, das namentlich durch Engler und seine Mitarbeiter sehr ins Licht gestellt worden ist, so dass man die Aufnahme ganzer Mole als

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18,** 1890.

[2]) Chem. News **46,** 151.

[3]) van't Hoff-Cohen, Chemische Dynamik, II. Teil, S. 277 ff.; vergl. auch Boussignault, Ann. Chim. Phys. (3) **35,** 36. — Berthelot, Compt. rend. **125,** 277.

den charakteristischen Vorgang bei trockener Autoxydation bezeichnen darf. Dass der gleiche Vorgang bei nassen Autoxydationen eintreten kann, ist, wie schon betont, grundsätzlich nicht auszuschliessen. Die Präsumption besteht aber in Gegenwart von Wasser zu Gunsten der typischen nassen Vorgänge in Gemässheit von (9). Bisher fehlt in der That auch ein Einzelfall, welcher mit Sicherheit zeigte, dass die Aufnahme ganzer Sauerstoffmole in Anwesenheit von Wasser erfolgt. Damit soll nicht gesagt sein, dass ein Körper, der trocken ganze Sauerstoffmole aufnimmt, dies nicht mehr thut, wenn er ungelöst in Wasser schwimmt und so mit Sauerstoff geschüttelt wird. Überschüssiger Benzaldehyd in Gegenwart von Wasser autoxydiert sich vielmehr nach meiner Meinung im Sinne der Superoxydtheorie. Aber hier verläuft der Vorgang in der Aldehydphase. Die Gründe dafür, dass gelöster Benzaldehyd sich gleichartig autoxydiert, sind hingegen, wie in der zweiten Mitteilung erörtert wird, nicht zwingend. Das Wasserstoffsuperoxyd hat die Eigenschaft, zahlreiche andere Körper in Superoxyde zu verwandeln. Da nach Gleichung (9) für jedes Molekül Oxyd ein Molekül Superoxyd entsteht, so ist das Auftreten von Superoxyden bei nasser Autoxydation nur dann für Aufnahme ganzer Sauerstoffmole beweisend, wenn entweder mehr als 50 % Superoxyd entstehen oder dargethan wird, dass Wasserstoffsuperoxyd das fragliche Superoxyd nicht erzeugt haben kann. Sehr beachtenswert ist, dass Engler und Weissberg[1]) bei den durch trockene Autoxydation gebildeten Superoxyden gelegentlich anmerken, dass sich nicht ohne weiteres die typische Titansäurereaktion bei ihnen erhalten lässt. Sollte sich Gleichartiges häufiger finden, so würde auf dem Felde der eigentlichsten Autoxydationsbeobachtungen eine Erfahrung gegeben sein, welche den wichtigsten Unterschied, den die Gegenwart von Wasser bedingt, scharf beleuchtet.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3054.

Karlsruhe, 26. Juni 1900.
Chemisch-Technisches Institut der Technischen Hochschule.

Ein Beispiel zum Poyntingschen Theorem.

Von

Gustav Mie.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Bei Gelegenheit einer eingehenden Untersuchung über den Poyntingschen Energiestrom[1]) rechnete ich verschiedene Beispiele durch, welche ich damals später zu publizieren gedachte. Ausser bei einem einzigen Falle, den ich in der erwähnten Arbeit selbst veröffentlichte[2]), nämlich einer Untersuchung, wie der Poyntingsche Strom die Energiezufuhr in das elektrostatische Feld darstellt, welches bei Entfernung eines elektrisch geladenen Partikelchens von einer abgeleiteten Metallwand entsteht, habe ich diese Absicht dann aber nicht ausgeführt, weil ja für jeden, der sich mit der mathematischen Theorie der Elektrizität genauer befasst hat, kein Zweifel sein kann, dass der Poyntingsche Satz stets zu Resultaten führt, die sich mit den gewöhnlichen Erfahrungen decken. Dagegen dürfte allerdings den Forschern, deren Arbeitsfeld auf einem entfernteren Gebiet liegt, der Mangel bestimmter anschaulicher Beispiele häufig allerlei Schwierigkeiten bereiten, wie ein kürzlich erschienener Aufsatz des Herrn Wedell-Wedellsborg[3]) beweist. Dieser Umstand veranlasst mich zur Veröffentlichung des folgenden Beispiels der Energiewanderung im Felde eines konstanten Stromes.

1. Die Energieströmung im Felde eines konstanten Stromes ist naturgemäss stationär, da der Zustand des Feldes sich nicht ändert. Die Stromquelle giebt gleichförmig Energie ab, der Stromleiter nimmt ebenso Energie auf und verwandelt sie in Wärme, im Dielektrikum findet weder Aufnahme, noch Abgabe von Energie statt. Man kann also das Feld in Stromröhren einteilen, die in der Stromquelle beginnen und im Leiter endigen, während im Dielektrikum durch jeden Querschnitt

[1]) G. Mie, Entwurf einer allgemeinen Theorie der Energieübertragung Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss., mathem.-naturw. Klasse, **107**, IIa, 1113. Oktober 1898.

[2]) loc. cit. S. 1151.

[3]) Diese Zeitschr. **33**, 931 (1900).

ein und derselben Röhre dieselbe Energiemenge pro Sek. hindurchströmt. Es ist leicht, diese Stromröhren zu konstruieren. In dem Felde eines konstanten Stromes besitzt nämlich sowohl die elektrische, als auch die magnetische Feldintensität ein Potential, letztere mit Ausnahme des Inneren des Stromleiters. Da nun der Poyntingsche Energiestrom senkrecht auf den beiden Feldintensitäten steht, so sind seine Stromlinien identisch mit den Schnittlinien der magnetischen und der elektrischen Äquipotentialflächen, da diese ja gleichzeitig die Normalflächen auf je einen der beiden Vektoren sind.

Man kann sich hiernach schon ein ungefähres Bild von dem Verlauf der Energiestromlinien machen. Denken wir uns z. B. ein Stück eines cylindrischen Stromleiters. Bei statischer Ladung auf konstantes Potential würden die elektrischen Kraftlinien von ihm radial ausgehen, und die Niveauflächen würden es als koaxiale Cylinderflächen umgeben. Andert sich nun aber, wie es im Stromfelde natürlich der Fall ist, das Potential auch am Leiter entlang, so müssen die Äquipotentialflächen eine Neigung gegen die Axe des Drahtes besitzen und schliesslich die Drahtoberflächen schneiden. Im Stromfelde sind also die Äquipotentialflächen tutenförmige Gebilde, die, von einem gewissen Drahtquerschnitt ausgehend, sich mehr und mehr erweitern, je weiter man sich von diesem entfernt. Diese Form soll Fig. 1 andeuten. Dementsprechend stehen die elektrischen Kraftlinien nicht mehr senkrecht auf dem Leiter, sondern sie besitzen eine kleine Neigung nach vorn.

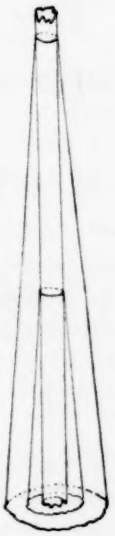


Fig. 1.

Die magnetischen Kraftlinien sind, wenigstens ungefähr, Kreise um die Axe des Drahtes herum. Die Niveauflächen sind also nahezu die Meridianebenen durch die Drahtaxe. Und demgemäss sind die Energiestromlinien ungefähr die Meridiankurven auf den eben beschriebenen tutenförmigen, elektrischen Äquipotentialflächen. Die Energie wird also nahezu in der Richtung übertragen, in welcher der Draht läuft, doch besitzen die Stromlinien eine kleine Neigung zum Draht hin, und ein Teil des Effektes sickert daher fortwährend in den Draht hinein.

2. Es seien nun:

$$V(x,y,z) = k; \qquad U(x,y,z) = \lambda$$

die Gleichungen der elektrischen und magnetischen Niveauflächen, k und λ der Wert des Potentials auf ihnen. Wir wollen eine unendlich dünne Energiestromröhre betrachten, welche von vier Flächen, $V = k$, $V =$

$k + dk$, $U = \lambda$, $U = \lambda + d\lambda$ gebildet wird. An irgend einer Stelle sei ein senkrechter Querschnitt durch die Röhre gelegt, der natürlich die Form eines unendlich kleinen Parallelogramms hat. Fig. 2 möge ihn darstellen. Die beiden Seiten des Parallelogramms seien ds_1, ds_2, der Winkel zwischen ihnen sei α. Die senkrechten Abstände der Äquipotentialflächen sind $dn_1 = ds_1 . \sin\alpha$, $dn_2 = ds_2 . \sin\alpha$, also ist die elektrische Feldintensität:

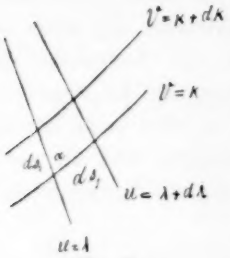


Fig. 2.

$$P = \frac{1}{\sin\alpha} \cdot \frac{dk}{ds_2},$$

und die magnetische Feldintensität:

$$H = \frac{1}{\sin\alpha} \cdot \frac{d\lambda}{ds_1}.$$

Also der Poyntingsche Vektor:

$$F = \frac{1}{4\pi} \cdot P . H . \sin\alpha = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{dk . d\lambda}{ds_1 . ds_2 . \sin\alpha}.$$

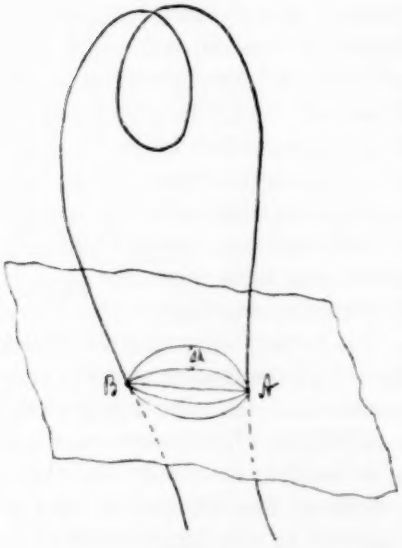


Fig. 3.

Ferner ist der Querschnitt der Röhre:

$$dS = ds_1 . ds_2 . \sin\alpha,$$

folglich der in der Röhre übertragene Effekt:

$$F . dS = \frac{dk . d\lambda}{4\pi}. \qquad (1)$$

In einer Röhre, die von den vier Äquipotentialflächen $V = k$, $V = k + \Delta k$, $U = \lambda$, $U = \lambda + \Delta\lambda$ gebildet wird, wird der Effekt:

$$A = \frac{\Delta k . \Delta\lambda}{4\pi} \qquad (2)$$

übertragen.

Die Formel (2) ergiebt sich aus (1) durch Integration über den Querschnitt der Röhre.

Legt man durch zwei Querschnitte A und B einer elektrischen Leitung (s. Fig. 3), zwischen denen die elektrische Potentialdifferenz P besteht, eine Fläche und schneidet aus dieser durch magnetische Äquipotentialflächen Streifen aus, die an den beiden Drahtoberflächen A und B endigen, so wird in jedem dieser Streifen der Effekt:

$$\frac{1}{4\pi} \cdot P . \Delta\lambda$$

übertragen, wenn $\Delta\lambda$ die magnetische Potentialdifferenz zwischen den beiden Begrenzungslinien des Streifens ist. Summieren wir nun über alle diese Streifen, so erhalten wir den im Dielektrikum übertragenen Effekt:

$$A = \frac{1}{4\pi} \cdot P . \Sigma\Delta\lambda .$$

Nun ist aber $\Sigma\Delta\lambda$ das Linienintegral der magnetischen Kraft auf einer den Leiter ganz umschliessenden Kurve. Ist die Stromstärke, welche der Leiter führt, J, so ist demnach $\Sigma\Delta\lambda = 4\pi J$, also:

$$A = P . J. \tag{3}$$

Diese bekannte Formel ist also nur ein Spezialfall des Poyntingschen Theorems, was man am leichtesten versteht, wenn man daran denkt, dass die Stromstärke J hier nur die Bedeutung des Linienintegrals der magnetischen Kraft hat (abgesehen vom Faktor 4π).

3. Das Gesagte sei nun an einem einfachen Fall erläutert. Wir wollen eine Leitung betrachten, die aus zwei parallelen, gleichen, sehr langen Drähten besteht. Die Drahtdicke sei 2α, der Abstand der Drahtaxen $2a$. Beide Drähte seien isoliert, und das Ende der Leitung habe das Potential Null, so dass an gegenüberliegenden Punkten die Potentiale der Drähte entgegengesetzt gleich sind. Der Widerstand eines Drahtes pro Längeneinheit sei w, die Stromstärke J.

Die Mittellinie zwischen den beiden Drähten sei als z-Axe gewählt, die Verbindungslinie zweier gegenüberliegenden Punkte der Drahtaxen sei die y-Axe, die dazu senkrechte die x-Axe. Wo wir den Koordinatenanfangspunkt wählen, ist gleichgültig.

Es sei nun z_0 die z-Koordinate des Endes der Leitung, wo also beide Drähte das Potential Null haben. Ferner sei der Kürze halber gesetzt:

$$b = \sqrt{a^2 - \alpha^2} \text{ und } C = \frac{p}{\ln \dfrac{a+b}{a-b}},$$

wo $p = w . J$ das Potentialgefälle längs des Drahtes bedeuten soll. Es ist dann das elektrische Potential in irgend einem Punkt (x, y, z):

$$V = C . (z_0 - z) . \ln \frac{x^2 + (y+b)^2}{x^2 + (y-b)^2} . \tag{4}$$

Denn diese Funktion genügt erstens der Gleichung $\Delta^2 V = 0$, zweitens aber liefert sie auf der Oberfläche der Drähte die beiden Werte: $V = +p . (z_0 - z)$, $V = -p . (z_0 - z)$, so dass sich also das Potentialgefälle p ergiebt. Die zweite Behauptung folgt daraus, dass auf dem

Kreise: $x^2 + (y-a)^2 = a^2$, d. h. auf der Oberfläche des einen Drahtes:

$$x^2 + (y+b)^2 = x^2 + (y-a)^2 + 2.(a+b).y - a^2 = 2.(a+b)y$$
$$x^2 + (y-b)^2 = x^2 + (y-a)^2 + 2\,(a-b)\,y - a^2 = 2.(a-b)y$$

also:
$$\frac{x^2 + (y+b)^2}{x^2 + (y-b)^2} = \frac{a+b}{a-b},$$

analog auf der Oberfläche des anderen Drahtes.

Wenn ferner die Permeabilität der Drähte gleich 1 ist, also wenn sie nicht gerade aus Eisen oder Nickel sind, so ist das magnetische Potential:

$$U = 2.J.\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{a-y}{x} + \operatorname{arc\,tg}\frac{a+y}{x}\right). \tag{5}$$

Denn erstens gilt die Gleichung $\Delta U = O$, und zweitens wächst der Wert der Funktion arc tg, wenn man eine der Drahtaxen einmal umkreist, um 2π, also U um $4\pi J$.

Die Konstruktion der Flächen $V =$ konst. und $U =$ konst. ist nun ohne Schwierigkeit auszuführen.

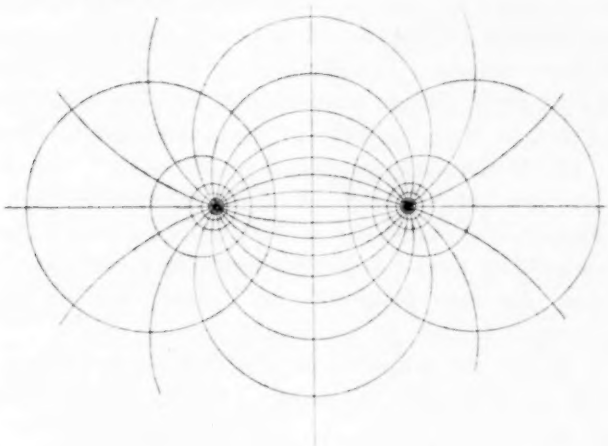


Fig. 4.

So stellt Fig. 4 das Bild auf einer Ebene $z =$ konst. dar. Die die Drahtquerschnitte umgebenden Kreise sind die Schnitte durch die tutenförmigen Flächen $V =$ konst., die Mittelebene zwischen den beiden Drähten ist die Fläche $V = O$. Die zu diesem System von Kreisen nahezu senkrecht stehenden Kreise sind die Schnittkurven mit den cylindrischen Flächen $U =$ konst., welche fächerförmig von den Drahtaxen ausgehen.

In Fig. 5 habe ich die durch die beiden Drahtaxen gehende Ebene $x = O$ gezeichnet. Die beiden dicken, parallelen Linien stellen die

Drähte dar, die feinen, etwas dagegen geneigten Linien (genau genommen Stücke von Hyperbeln, die aber von Geraden nicht zu unterscheiden sind)

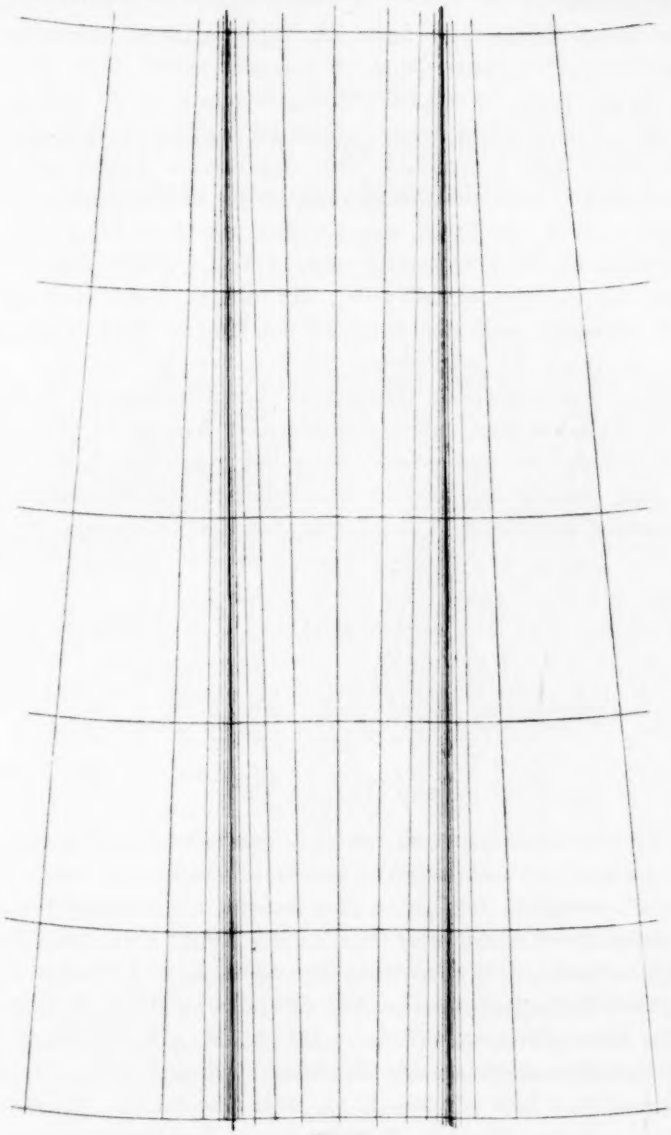


Fig. 5.

sind die Schnittlinien der Flächen $V =$ konst., also die Stromlinien der Energie. Der Vollständigkeit halber habe ich auch noch die darauf

senkrecht stehenden elektrischen Kraftlinien eingezeichnet, und zwar entsprechend der Anderung des elektrischen Feldes unten näher an einander als oben.

Bei diesen Zeichnungen habe ich folgende Daten angenommen:

Zwei Neusilberdrähte (spez. Widerstand 0·393 Ohm pro m und qmm), Dicke: 2 mm, Abstand: 20 cm, Stromstärke 20 Ampère. Der Widerstand eines Drahtes beträgt pro Meter also 0·125 Ohm, das Potentialgefälle 2·5 Volt pro Meter. Die elektrischen Äquipotentialflächen sind so gewählt, dass zwischen je zweien die Potentialdifferenz 1 Volt ist. Fig. 5 stellt ein Stück der Leitung von 1 m Länge dar. Am unteren Ende ist die Potentialdifferenz 15 Volt gewählt, dem entspricht die Zahl der Äquipotentialflächen. Am oberen Ende sind nur noch 10 Volt vorhanden und eine entsprechend kleinere Zahl Äquipotentialflächen, als unten, da jeder Draht 2·5 Volt verzehrt hat.

In Fig. 4 ist der untere Querschnitt (Potentialdifferenz 15 Volt) gezeichnet. Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kreisen ist die Potentialdifferenz 1 Volt, nur der innerste Kreis hat gegen den Draht 0·5 Volt. Ferner sind zwanzig magnetische Niveauflächen mit konstantem Potentialunterschied gezeichnet; dieser beträgt, da die Stromstärke 20 ist, 4π.

Durch jedes der Bogenvierecke in der Fig. 4 (von denen sich vier bis ins Unendliche erstrecken) tritt der Effekt 1 Watt, ausgenommen nur die unmittelbar an den Draht stossenden, durch welche 0·5 Watt gehen. Der ganze durch diese Ebene hindurch tretende Energiestrom ist gleich der Zahl dieser Vierecke, wobei aber die an den Draht anstossenden jedes gleich $^1/_2$ zu setzen sind.

Der Energiestrom ist also 20×15 Watt.

4. Zum Schluss sei noch bemerkt, dass dieselbe Berechnung des Energiestromes sich auch bei Wechselstrom durchführen lässt. Ein wesentlicher Unterschied tritt dabei aber insofern ein, als die Stromröhren der Energie zeitweise nur zum Teil an den Draht gelangen. Ein Teil des Effektes bleibt in diesem Falle im Dielektrikum und wird hier zur Bildung des Magnetfeldes verwendet. Zu einer anderen Zeit beginnen dann die Stromröhren zum Teil im Dielektrikum, indem ein Teil des Effektes von dem schwindenden Magnetfeld geliefert wird.

Man erkennt hier viel besser, als beim Gleichstrom, wie notwendig das Poyntingsche Theorem für ein klares Verständnis der elektromagnetischen Vorgänge ist.

Karlsruhe, den 14. Juni 1900.

Über die Beziehungen zwischen Polarisation und Stromdichte in festen und geschmolzenen Salzen.

Von

A. Gockel.

(Mit 6 Figuren im Text.)

In der sehr umfangreichen Litteratur über galvanische Polarisation finden sich verhältnismässig wenige Angaben über die Abhängigkeit der genannten Grösse von der Stromdichte. Crova[1]) hat zuerst auf rein empirischem Wege eine Formel abgeleitet, welche seine eigenen und die früheren Beobachtungen Poggendorffs befriedigend wiedergab. Oberbeck[2]) hat mit Hilfe von Wechselströmen die Abhängigkeit der Polarisationskapazität von der Stromdichtigkeit bestimmt. Er kam bei Anwendung verschiedener Elektroden zu dem Resultate, dass die Kapazität mit zunehmender Stromdichtigkeit zuerst langsam, dann schneller wächst, um schliesslich einen konstanten Grenzwert zu erreichen. Die weiteren Forscher auf diesem Gebiete hatten ausschliesslich das Ziel im Auge, festzustellen, ob ein Maximum der Polarisation existiere oder nicht. Etwas eingehender beschäftigte sich mit der Form der Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte Vogel[3]), der auf Veranlassung Oberbecks die Polarisation in Lösungen von Metallen der Eisengruppe untersuchte. Die mitgeteilten Resultate lassen erkennen, dass mit wachsender Stromdichte die Polarisation sich bei den einzelnen Salzen mehr oder minder rasch einem Maximum nähert. Seine Resultate durch eine mathematische Formel darzustellen, hat Vogel nicht versucht, auch ihm kam es in erster Linie darauf an, die viel bestrittene Existenz eines Maximums der Polarisation nachzuweisen. Ausgehend von Entwickelungen Plancks hat dann Jahn[4]) die Abhängigkeit der Polari-

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **68**, 413 (1863).
[2]) Wied. Ann. **19**, 625 (1883).
[3]) Wied. Ann. **55**, 610 (1895).
[4]) Diese Zeitschr. **16**, 45 (1895); **26**, 385 (1893); **29**, 77 (1899).

sation von der Stromdichte theoretisch und experimentell untersucht und eine befriedigende Übereinstimmung der Versuchsresultate mit der Theorie erhalten. Auf beliebige Lösungen sind die abgeleiteten Formeln nicht ohne weiteres übertragbar, weil sie die Gültigkeit der Planckschen Formeln für die Entropie verdünnter Lösungen zur Voraussetzung haben. Übrigens erwiesen sich die Werte der Polarisation auch von Nebenumständen wie der Art und Weise der Platinierung der Elektroden abhängig. Unter einem anderen Gewichtspunkte behandelte O. Wiedeburg[1]) das in Rede stehende Problem. Er nimmt an, dass nicht alle durch die Elektrolyse an die Elektroden geführten Ionen elektromotorisch wirksam werden, sondern dass unter allen Umständen ein Teil derselben neutralisiert wird und so zu dem Potentialsprung an der Elektrode, welcher eben die Polarisation bedingt, nicht beiträgt. Denjenigen Bruchteil der Ionen, der nicht neutralisiert wird, setzt Wiedeburg direkt proportional der Differenz zwischen dem augenblicklichen Werte der Ansammlung der Ionen und dem erreichbaren Grenzwerte. Unabhängig von der direkten Stromwirkung wird die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation auch noch durch die unter dem Namen der Okklusion und Konvektion bekannten Erscheinungen verändert. Nimmt man mit Wiedeburg an, dass auch die hierdurch bewirkte freiwillige Depolarisation der jeweiligen Polarisation proportional sei, so kommt man zu der Formel[2]) $p = \frac{Pi}{i+K}$, wo i die Stromstärke, p den derselben entsprechenden Wert der Polarisation, P das Polarisationsmaximum und K eine Konstante bedeutet. Bei der Entwickelung dieser Formel ist jedoch nur der an der Elektrode selbst entstehende Potentialsprung in Betracht gezogen. Infolge der sich ändernden Konzentration entsteht aber auch im Elektrolyten eine elektromotorische Kraft, die sich zu der oben berechneten Polarisation addiert. Des weiteren können sich die Vorgänge in wässerigen Lösungen noch dadurch komplizieren, dass sich die Zahl der an den Elektroden angesammelten Ionen unabhängig von der Stromwirkung durch rein chemische Wirkungen des Lösungsmittels oder darin gelöster neutraler Stoffe ändert.

Scheinbar einfacher liegen die Verhältnisse bei den festen und geschmolzenen Salzen. Hier fallen Konzentrationsänderungen und der Einfluss des Lösungsmittels von vornherein weg. Es erschien mir deshalb von Interesse, den Einfluss der Stromdichte auf die Polarisation hier zu untersuchen; Bestimmungen der Polarisation bei solchen Salzen liegen

[1]) Wied. Ann. **51**, 302 (1894).

[2]) Vergl. Overbeck, Wied. Ann. **63**, 29 (1897).

noch nicht allzuviele vor. Die ersten orientierenden Versuche hat W. Kohlrausch[1]) ziemlich gleichzeitig mit Braun[2]) angestellt. Später hat Singer[3]) die Abhängigkeit der Polarisation von der Temperatur in einigen Alkalisalzen untersucht. Er konnte frühere, ebenfalls nur allgemein orientierende Versuche von Poincaré[4]) bestätigen, wonach die Polarisation mit zunehmender Temperatur abnimmt. Für das Glas war dieselbe Thatsache früher schon von Buff[5]) nachgewiesen worden. Im Laboratorium des Herrn Lorenz in Zürich sind dann in neuester Zeit eine Reihe von Versuchen über die Polarisation geschmolzener Salze bei höheren Temperaturen angestellt worden[6]). Diese Arbeiten verfolgen in erster Linie den Zweck, die bekannte Formel zu prüfen, welche v. Helmholtz abgeleitet hat für Elemente, in denen sich umkehrbare Prozesse abspielen. $Q = E - T\frac{dE}{dT}$, wo Q die Wärmetönung und E die elektromotorische Kraft der betreffenden Kette bedeutet. Die genaue Bestimmung des Temperaturkoëffizienten der Polarisation gestattet, wenn die Wärmetönungen bekannt sind, die freie Energie von Ketten, die aus geschmolzenen Salzen zusammengesetzt sind, zu berechnen. Zu der gleichen Zeit hat auf Veranlassung von H. Nernst dessen Schüler Garrard[7]) den „Zersetzungspunkt" geschmolzener Salze zu bestimmen gesucht. Ich hatte meine Untersuchungen schon begonnen, als die genannten Arbeiten erschienen. Gerade im Hinblick auf diese erschien mir eine Fortsetzung meiner Untersuchungen wichtig. Czepinski bemerkt, dass die Polarisation mit der Stromdichtigkeit nur in unbedeutendem Masse schwankt. Diese Unabhängigkeit von der Stromdichte kann aber doch nur dann eintreten, wenn das Maximum der Polarisation bereits oder nahezu erreicht ist. Bei den starken Strömen, die H. Czepinski anwandte, wird das wohl auch annähernd der Fall gewesen sein. Die Frage nach der Abhängigkeit der Polarisation von der Stromstärke näher zu prüfen, erschien gar nicht überflüssig angesichts des Umstandes, dass die Meinungen über das, was eigentlich als Mass der Polarisation anzusehen ist, weit auseinandergehen. Czepinski[8]) bestimmt die Polarisation von

[1]) Wied. Ann. **17**, 622 (1882).
[2]) Wied. Ann. **17**, 620 (1882).
[3]) Wiener Berichte **107**, IIa, 239 (1898).
[4]) Compt. rend. **110**, 920 (1890).
[5]) Lieb. Ann. **90**, 265 (1854).
[6]) Czepinski, Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 208 (1899). — Weber, Zeitschrift für anorg. Chemie **21**, 305 (1899). — Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 241 (1899) und **23**, 97 (1900).
[7]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 214 (1899). [8]) loc. cit. S. 257.

PbJ_2 bei 495° zu 0·638 Volt; Garrard[1]) findet bei derselben Temperatur als Zersetzungspunkt 0·396 Volt. Beide benutzen ihre Zahlen zur Prüfung der oben erwähnten von Helmholtz-Gibbsschen Gleichung. Da beide Forscher denselben Temperaturkoëffizienten der Polarisation gefunden hatten, so erhält der eine, Garrard, eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen dem aus der Polarisation und dem Temperaturkoëffizienten derselben berechneten Q einerseits und dem aus thermochemischen Daten bestimmten andererseits; Czepinski findet dann natürlich eine bedeutende Differenz. Im Falle des Jodsilbers findet Garrard das aus den elektrischen Grössen berechnete Q um 10 % zu niedrig, Czepinski wieder zu hoch. Es ist an dieser Stelle nicht nötig, auf die von den beiden Autoren für die Differenzen gegebenen Erklärungen einzugehen, ebenso kann die Frage hier unberührt bleiben, ob die von Garrard bestimmten Werte wirklich Polarisationsminima im Sinne Le Blancs sind, es genügt darauf hinzuweisen, dass Differenzen wie die oben beispielsweise angeführten sich einstellen müssen, wenn die Polarisation von der Stromdichte abhängig ist, und der eine Autor das Polarisationsminimum, der andere das Maximum als Mass der in die Gleichung einzusetzenden elektrischen Energie betrachtet.

Dem von mir angestrebten Zweck, die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte zu bestimmen, hätte es am besten entsprochen, wenn die Polarisation stets während des Stromdurchganges bestimmt worden wäre. Indessen schloss der Umstand, dass besonders bei verhältnismässig niederen Temperaturen die nicht zu vermeidenden kleinen Temperaturdifferenzen schon bedeutende prozentische Änderungen des Widerstandes der Elektrolyten hervorrufen, in Verbindung mit dem Umstande, dass auch die Elektrolyse selbst den Widerstand des festen oder geschmolzenen Salzes erheblich ändern kann, die Verwendung aller Methoden aus, welche auf Messung von Stromstärken beruhen. Ich versuchte daher, zunächst nach der Methode von Fuchs zu arbeiten, wobei ich die Potentialdifferenzen zwischen der Versuchs- und der Normalelektrode mit dem Kapillarelektrometer mass. Es war aber nur in ganz vereinzelten Fällen möglich, konstante Resultate zu erzielen. Fast durchweg machte sich die Bildung von schlecht leitenden Schichten in der unmittelbaren Nähe der Versuchselektrode in störender Weise bemerkbar. Auch war es, wenn Kohlenstäbe als Elektroden verwendet wurden, nicht immer leicht, dieselben so anzuordnen, dass Temperaturdifferenzen zwischen den Elektroden vermieden wurden. Ich ging deshalb bald

[1]) loc. cit. S. 214.

dazu über, mit einem Stimmgabelunterbrecher zu arbeiten, und die Polarisation bei ausgeschaltetem Hauptstrom zu messen. Jahn[1]) hat gezeigt, dass man bei Anwendung eines solchen Unterbrechers Werte erhält, die nicht bedeutend unter denen bleiben, die während des Durchganges des Ladestromes bestimmt wurden. Bei der grossen Kapazität der von mir benutzten Kohleelektroden glaubte ich daher, den Polarisationsabfall während der sehr kurzen Zeit der Stromunterbrechung unbedenklich vernachlässigen zu dürfen. Ein Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate zeigte mir auch, dass ein einseitiger Fehler nicht besteht. Ich benutzte also für weitaus den grössten Teil der Messungen eine Anordnung ähnlich der von Le Blanc[2]) bei seiner Arbeit über die Polarisation von Ammoniumsalzen verwendeten. Die elektromagnetisch angetriebene Stimmgabel machte ungefähr 75 Schwingungen in der Sekunde. Die Polarisation wurde nach der von Dubois-Reymond angegebenen Methode durch Kompensation gemessen. Statt des Messdrahtes wurden zwei gleiche Rheostaten verwendet, die nach dem Vorschlage von Ostwald so benutzt wurden, dass die Gesamtsumme des Widerstandes im Hauptstrom stets 11111 Ohm war. Als kompensierende Elemente dienten zuerst drei grosse Leclanchés später Trockenelemente. Die elektromotorische Kraft derselben, die sich als sehr konstant erwies, wurde während jeder Beobachtungsreihe einige Male teils durch Vergleich mit einem Normal-Latimer-Clark, teils durch ein Weston-Voltameter bestimmt, das noch $^1/_{500}$ Volt sicher abzulesen gestattete. Der innere Widerstand dieser Elemente wurde natürlich so weit als nötig in Rechnung gezogen, die zeitlichen Widerstandsänderungen konnten gegenüber dem grossen Rheostatenwiderstand vollständig vernachlässigt werden. Als Stromanzeigeinstrument diente ein Wiedemann-Braunsches Galvanometer. Den polarisierenden Strom lieferte eine Batterie von je nach Bedarf 5 bis 20 kleinen Akkumulatoren. Den Strom einer grossen, im allgemeinen zu Beleuchtungszwecken dienenden Batterie von 50 Akkumulatoren zu benutzen, war nicht möglich, weil Erdschlüsse hierbei nicht zu vermeiden waren. Die Stromstärke konnte sowohl durch Änderung der Zahl der benutzten Elemente als auch durch Rheostatenwiderstände beliebig reguliert werden. Als Stromstärke habe ich stets die mittlere Stärke des pulsierenden Stromes bezeichnet; dieselbe wurde mit einem Siemensschem Milliampèremeter bestimmt. Nebenschlüsse gestatteten, das Instrument auch für beliebig höhere Stromstärken zu verwenden.

[1]) Diese Zeitschr. 18, 411 (1895).
[2]) Diese Zeitschr, 5, 467 (1890).

Die zu untersuchenden Salze wurden, nachdem ich zuerst verschiedene andere Gefässformen probiert hatte, schliesslich stets in gerade Röhren aus Hartglas eingeschmolzen. Diese Röhren waren etwa 30 cm lang und 2—4 cm weit. Eine unangenehme Eigenschaft mancher Salze ist die, dass sie fest am Glase haften und dann beim Erkalten und Zusammenziehen die Röhre sprengen. Das von W. Kohlrausch gegen diesen Übelstand angewandte Mittel, unausgesetzt zu heizen, schützt dann nicht, wenn man feste Salze untersuchen will, in die man die Elektroden vorher eingeschmolzen hat. Porzellantiegel erwiesen sich manchmal etwas widerstandfähiger. Auch konnte ich mir dadurch helfen, dass ich die einmal gesprungene Röhre in eine zweite, weitere einsetzte. Als Elektroden dienten, wo nichts anderes angegeben ist, cylindrische Kohlenstäbe von 8 mm Stärke. Dieselben wurden durch Kochen mit Königswasser, destilliertem Wasser und Ausglühen gut gereinigt; sie enthielten übrigens von vornherein nur sehr geringe Mengen von in Säuren löslichen Stoffen. Die als Kathode dienende Kohle reichte bis auf den Boden der Röhre, das Ende der Anode befand sich 5—8 cm höher. Soweit die Elektroden nicht mit den Elektrolyten in Berührung stehen sollten, waren sie durch sie umgebende Röhren aus Hartglas geschützt. Die freie mit den Elektrolyten in Berührung stehende Oberfläche betrug einige cm. Um mich einigermassen über die bei einem gegebenen Maximum der verfügbaren elektromotorischen Kraft zu erreichende Stromstärke im voraus orientieren zu können, und um ferner stets eine Kontrolle über die Güte der Kontakte zu haben, nahm ich Messungen des Widerstandes der Salze bei den verschiedenen zur Anwendung kommenden Temperaturen vor. Dieselben wurden nach der Kohlrauschschen Methode ausgeführt. Sie zeigten mir auch, nebenbei bemerkt, dass die in der Litteratur sich vorfindenden Angaben über die Abhängigkeit des Widerstandes fester und geschmolzener Salze von der Temperatur nicht durchweg richtig sind. Ich gedenke, auf diesen Punkt, der für die vorliegende Arbeit nur von untergeordnetem Interesse ist, in einer besonderen Untersuchung zurückzukommen.

Als Heizofen diente ein Luftbad nach Lothar Meyer, in das die Glasröhren ihrer ganzen Länge nach eintauchen konnten. Die Temperatur hielt sich stundenlang auf 1—2 Grade konstant. Zur Messung der Temperatur wurde ein Thermometer mit Stickstofffüllung von Louis Müller-Uri verwendet. Bei Temperaturen, die höher waren als 530°, wurde nicht gearbeitet. Mein Luftbad konnte bei höheren Temperaturen nicht mehr verwendet werden. Eine Erhitzung im Sandbade oder gar über der Flamme empfahl sich aber nicht, weil eine

Beobachtungsreihe, wie aus dem Nachfolgenden ersichtlich ist, immerhin Stunden erforderte, und es nicht möglich gewesen wäre, die Temperatur auf die genannte Weise so lange konstant zu halten. Bei höheren Temperaturen ist es auch, wie die im Laboratorium des Herrn Lorenz ausgeführten Arbeiten zeigen, schwer, störende Depolarisationen zu vermeiden. Es ist dann nötig, den Kathodenraum von dem Anodenraum so zu trennen, dass ein Hinüberdiffundieren aus dem einen in den anderen möglichst erschwert wird. Bei einer derartigen Anordnung wäre aber bei der langen Dauer meiner Versuche auch die örtliche Konstanz der Temperatur in Frage gestellt worden. Temperaturen unter 300°, wie sie bei der Untersuchung der Alkalisalze zur Anwendung kamen, liessen sich bequem mit genügender Konstanz herstellen in einem Ölbade, das auf elektrischem Wege geheizt wurde. Die Heizspirale, aus Neusilberdraht bestehend, war auf einen mehrfach durchbohrten Thoncylinder aufgewickelt und in das Gefäss mit Öl direkt eingesenkt. Was die Messung der Temperatur betrifft, so machte es schon die Rücksicht auf das Thermometer selbst unmöglich, dasselbe direkt in das geschmolzene Salz zu stecken. Bei dem Erkalten der Salzmasse wäre das Quecksilbergefäss sicher zerdrückt worden. Das Thermometer musste daher von einem Schutzrohr umgeben oder direkt über dem Salze angebracht werden. Natürlich habe ich mich, besonders in letzterem Falle, vorher überzeugt, dass die Temperatur im Heizraume auch genügend konstant war.

Im allgemeinen dauerte es, besonders bei Anwendung sehr schwacher Ströme, ziemlich lange, bis das der jeweiligen Stromintensität entsprechende Polarisationsmaximum erreicht war. Es wird empfohlen[1]), Untersuchungen über die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte in Lösungen in der Weise vorzunehmen, dass man von höheren Stromstärken zu geringeren übergeht. Bei der Verwendung von Kohleelektroden in festen oder geschmolzenen Salzen ist dieses Verfahren wegen der langsam vor sich gehenden Depolarisation nicht anwendbar. Auch wenn nach Unterbrechung des polarisierenden Stromes die Elektroden durch die Galvanometerleitung von ca. 200 Ohm Widerstand verbunden wurden, konnte es Stunden dauern, bis die im ersten Moment des Stromschlusses ziemlich rasch abfallende Polarisation auf den Wert gesunken war, welcher der geringsten von mir gewöhnlich angewandten Stromstärke — 5 Milliampère — entsprach. Eine vollständige Depolarisation durch Kurzschluss wäre daher nur bei sehr langem Heizen

[1]) Vergl. Wiedemann, Elektrizität II, 685 (1894).

möglich gewesen. Das Verfahren, bei aufsteigenden Stromstärken zu messen, war also sicherer und weniger zeitraubend; doch überzeugte ich mich nach jeder Beobachtungsreihe wenigstens durch eine oder zwei Messungen zur Kontrolle, dass beim Heruntergehen auf niedere Stromstärken die bei dem Aufsteigen beobachteten Werte der Polarisation nach genügend langer Depolarisation wieder erreicht wurden. Am schwierigsten war, wie vorauszusehen, die Wiederherstellung des Anfangszustandes bei den festen Salzen. Wenn ich die Versuche abbrach bei einer Temperatur, bei der die Salze noch eine gute Leitfähigkeit zeigten, im Luftbade langsam erkalten liess, während die Elektroden durch die Galvanometerleitung verbunden blieben, und dann die Versuche am folgenden Tage wieder aufnahm, so zeigte sich nach Erreichung der Temperatur vom vorhergehenden Tage, dass sich die Elektroden in der Zwischenzeit ausserordentlich wenig depolarisiert hatten. Dass die freiwillige Depolarisation, bei geöffneter Kette, in den festen Silbersalzen sehr langsam vor sich geht, hat auch schon W. Kohlrausch beobachtet.

Die Zahl der für Messungen wie die vorliegenden zur Verfügung stehenden Salze ist eine ziemlich beschränkte. Verlangt wird natürlich, dass die Salze bei den von mir erreichten Temperaturen eine genügende Leitfähigkeit zeigen, sich beim Erhitzen nicht zersetzen, und dass die Produkte der Elektrolyse das Glas nicht angreifen. Unter den Verbindungen, welche diese aus theoretischen Gründen zu erfordernden Bedingungen erfüllen, giebt es aber auch noch einige, welche experimentelle Schwierigkeiten bereiten. So scheidet sich das Silber aus den Haloiden in Gestalt von Fäden ab, die, von einer Elektrode zur anderen reichend, metallischen Kurzschluss im Elektrolyten herstellen. Dieselbe unangenehme Eigenschaft hat das geschmolzene Kupferchlorür. Über die Alkalisalze werde ich im Nachfolgenden noch ausführlicher sprechen. Von den Haloiden des Zinks zersetzt sich das Jodid beim Erhitzen, das Chlorid und das Bromid sind auch im geschmolzenen Zustande nur schwer wasserfrei zu erhalten[1]). Wirklich zuverlässige Resultate konnte ich daher nur erhalten mit Haloiden des Bleies, Kadmiums und Wismuts.

Bei Untersuchung der Alkalisalze stellte es sich bald heraus, dass das sich abscheidende Metall sowohl Glas als auch Porzellangefässe angriff. Schon aus diesem Grunde, vermutlich aber auch, weil es sich

[1]) Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 208 (1899). — Schultze, Zeitschrift f. anorg. Chemie **22**, 323 u. 334 (1899). — Czepinski, Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 241 (1899). — D. Richards, Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 1 (1895). — Vergl. auch Braun, Wied. Ann. **17**, 608 (1882).

nicht verhindern liess, dass das Kalium oder Natrium sich teilweise oxydierte, waren einwandsfreie Resultate nicht zu bekommen. Ich habe Bestimmungen sowohl nach der Methode von Fuchs als auch mit dem Stimmgabelunterbrecher ausgeführt, aber die erhaltenen Kurven stimmten selten gut überein. Bei niederen Temperaturen fiel der polarisierende Strom gewöhnlich während der Messung selbst rasch ab, es bildete sich also, da die elektromotorische Kraft der Polarisation gegenüber der hohen elektromotorischen Kraft der polarisierenden Batterie in Bezug auf die Stromstärke nicht in Betracht kam, eine schlechtleitende Schicht an den Elektroden aus. Ich führe hier einige mit Benutzung des Stimmgabelunterbrechers erhaltene Werte an, die nach den Kontrollmessungen auf einige Zuverlässigkeit Anspruch machen dürfen. Als Elektroden dienten wie bei den oben angeführten Versuchen von Singer Platindrähte.

Natriumnitrit, $NaNO_2$.

Temp. 290°

Mittlere Stromstärke: i	Polarisation: p
6 Milliampère	1·20 Volt
11	1·32
25	1·47
30	1·49
100	1·55

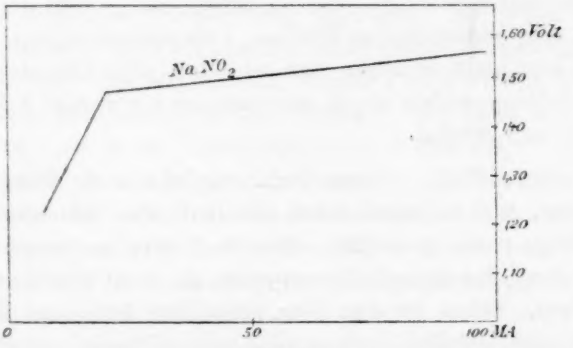


Fig. 1.

In Fig. 1 ist die erhaltene Kurve graphisch dargestellt. Singer, der mit ziemlich hohen Stromdichten arbeitete — die Oberfläche seiner Elektroden war offenbar viel kleiner als die der meinigen —, giebt als Polarisation bei obiger Temperatur 1·65—1·79 Volt an. Bei niedrigerer Temperatur erhielt ich, wie vorauszusehen, höhere Werte, so bei 170° 2·48 Volt, bei 195° 1·98 Volt; es war aber aus den oben angeführten

Gründen nicht möglich, vollständige Beobachtungsreihen zu erhalten, die angegebenen Zahlen sind die beobachteten Maxima. Singer hat bei 200° als Polarisation ungefähr 2·6 Volt, bei 170° sogar 3·3 Volt gefunden. Die letzteren Zahlen werden indessen von ihm selbst als unsicher bezeichnet.

Natriumnitrat, $NaNO_3$, ergab bei 308°:

i	p
4 MA	1·73 Volt
12	2·33
16	2·37
25	2·53

Durchweg stieg die Polarisation von einem kleinen Anfangswerte an mit wachsender Stromstärke rasch an, um sich bald einem Maximum zu nähern. Singer hat bei derselben Temperatur als Wert der Polarisation 3·3 Volt gefunden. Ich erhielt auch ein oder das andere Mal höhere Zahlen, so bei 290° 3·5 Volt, ich lege allen diesen schwankenden Zahlen keinen Wert bei. Nach der Fuchsschen Methode fand ich in Kaliumnitrat beim Schmelzpunkt 340° die Potentialdifferenz zwischen *Pt* und kathodisch polarisiertem *Pt* wie folgt:

i	p
3 MA	1·06 Volt
12	1·46

Die angegebenen Zahlen sind die Mittel aus je drei unter sich befriedigend übereinstimmenden Werten. Vollständige Reihen liessen sich aber auch hier nicht erhalten. Ich sehe von jeder Diskussion des vorliegenden Zahlenmaterials ab, da mir dasselbe für weitere Schlüsse nicht geeignet zu sein scheint.

Bleijodid, PbJ_2. Dieses Salz empfiehlt sich deshalb für die Untersuchung, weil es schon etwas unterhalb des Schmelzpunktes, der bei 385° liegt, recht gut leitet. Man darf aber andererseits nicht zu hoch über den Schmelzpunkt hinausgehen, da sonst eine Zersetzung des Salzes eintritt. Schon bei dem Schmelzen über der freien Flamme bemerkt man eine lebhafte Entwickelung von Joddampf. Auch kann die Kohle bei höherer Temperatur nicht als unangreifbare Elektrode betrachtet werden. Ein Kohlenstab, der längere Zeit bei ca. 425° als Anode gedient hatte, war stark korrodiert, die Spitze hatte eine konische Form angenommen. Bei dem Zerschlagen der Schmelze zeigte es sich denn auch, dass sich Bleioxydverbindungen, wenn auch in geringer Menge, in dem elektrolysierten Jodblei gebildet hatten. Dieser Umstand veranlasste mich, zunächst zu prüfen, inwieweit denn die Zersetzung von Jod-

blei zwischen Bleielektroden als ein umkehrbarer Vorgang angesehen werden kann. Es schien dies um so nötiger, als auch die Möglichkeit vorliegt, dass sich an der Anode Bleitetrajodid bildet. Es wurden zu diesem Zweck zwei Porzellantiegel von verschiedener Grösse in einander gestellt und auf den Boden beider chemisch reines Blei gebracht. Das Blei hatte ich nach der von Braun[1]) angegebenen Methode aus reinem Bleizucker dargestellt. Im übrigen waren die Tiegel bis zum Rande des grösseren mit Jodblei gefüllt. Als Zuleitung für den Strom dienten Graphitstanzen, die, soweit sie nicht in das geschmolzene Blei eintauchten, durch Glas- oder Porzellanröhrchen eingesetzt waren, um eine Berührung mit dem geschmolzenen Jodblei zu verhindern. Es ergab sich, dass die Kombination: Geschmolzenes Blei — Bleijodid, in der Nähe des Schmelzpunktes — geschmolzenes Blei, nur so lange als unpolarisierbar betrachtet werden darf, als die Stromdichte 50 Milliampère pro qcm nicht übersteigt. Für eine etwas höhere Stromdichte ergab sich bei 360° schon eine Polarisation von 0·25 Volt. Czepinski, der mit ziemlich hohen Stromdichten arbeitete, hat für die Polarisation des Jodbleies Zahlen erhalten, die höher sind als die meinigen, auch höher als die von der Theorie geforderten, obgleich der bei höheren Temperaturen auch zur Kathode dringende Joddampf eher depolarisierend hätte wirken müssen. Die Annahme des genannten Autors, dass neben der Jodpolarisation eine Sauerstoffpolarisation einhergehe, welche die Differenz der aus der Wärmetönung einerseits, der Polarisation in dem Temperaturkoëffizienten derselben andererseits berechneten Werte bedinge, wird nach dem angeführten Versuche wohl richtig sein.

Wie bereits bemerkt, leitet das Bleijodid auch noch unterhalb des Schmelzpunktes, wie ja der Schmelzpunkt in Bezug auf die Leitfähigkeit fast nirgends ein ausgezeichneter Punkt ist. Ich konnte aber trotzdem schon etwa 150° unterhalb des Schmelzpunktes befriedigende Resultate nicht mehr erhalten. Die Polarisation wächst in höchst unregelmässiger Weise mit zunehmender Stromdichte; die erhaltenen Werte schwanken unter sich sehr stark.

Das Maximum der Polarisation, wenn überhaupt ein solches existiert, scheint ausserordentlich hoch zu liegen. Ich vermute, dass es sich hier um ähnliche Vorgänge handelt wie bei der Sauerstoffpolarisation des Aluminiums. Offenbar bildet sich um die Anode eine schlecht leitende Schicht von Joddämpfen, und die Ladung durch den polarisierenden Strom erfolgt kondensatorisch. In dem geschmolzenen Salze dagegen

[1]) Wied. Ann. 17, 600 (1882).

lösen sich die Joddämpfe, soweit sie nicht in der Kohle absorbiert werden, auf, und der Mechanismus des Vorganges nähert sich dem Mechanismus der Vorgänge in den wässerigen Lösungen. Die Polarisation hängt offenbar ab von der Konzentration der Jodionen im Elektrolyten und in der Elektrode. Ähnliche Erscheinungen wie bei dem Bleijodid habe ich auch bei der Elektrolyse des festen Silberjodids wahrgenommen. Dieses Salz leitet bekanntlich schon von 150° an recht gut, trotzdem war es nicht möglich, wenn ich das Salz zwischen Platinelektroden elektrolysierte, die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte festzustellen. Die anfängliche Stromstärke begann sofort nach Stromschluss zu fallen, um nach Verlauf von etwa 10 Minuten sich einigermassen konstant auf einem kleinen Werte, bei meiner Versuchsanordnung etwa 1 Milliampère, zu halten. Höhere Werte auch nur 5 Minuten lang konstant zu erhalten, war nicht möglich. Sehr gut ausführbar war dagegen die Untersuchung des festen Kadmiumjodids.

Ich führe hier nun zunächst einige mit Bleijodid erhaltenen Zahlen an. Die Stromdichte wurde jeweils so hoch gesteigert als möglich. Bei höheren Werten als den in den folgenden Tabellen angegebenen kam weder der Zeiger des Milliampèremeters, noch der Magnetspiegel des die Polarisation messenden Galvanometers zu Ruhe.

Bleijodid zwischen Kohleelektroden.

Temp. 406°.

i	p beob.	p berechn.
15 MA	0·445 Volt	0·392
69	0·544	0·571
69	0·554	0·585
101	0·583	0·612
111	0·590	0·617
132	0·606	0·626
150	0·616	0·632
270	0·659	0·652

Die graphische Darstellung siehe Fig. 4. Unter „p berechnet" sind die nach der Wiedeburgschen Formel $p = \frac{Pi}{i + K}$ berechneten Werte verzeichnet. P bezeichnet hier, wie schon bemerkt, das Maximum der Polarisation, K eine Konstante. Im vorliegenden Falle findet sich P 0·679, $K = 11$. Die Berechnung der beiden Zahlen erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Wie man sieht, stimmt die Kurve der berechneten Werte nicht vollständig mit der der beobachteten überein. Die erstere steigt anfangs rascher an als die letztere. Da die Abweichungen stets nach derselben Richtung gehen, kann man die-

selben nicht durch Ungenauigkeiten der Messung erklären. Es lässt sich aber noch eine andere Betrachtungsweise auf die Resultate anwenden. Aus den im Eingang erwähnten Entwickelungen Jahns folgt, dass die Polarisation in verdünnten Lösungen, wenn diese einmal mit den Produkten der Elektrolyse gesättigt sind, nur noch dadurch zunehmen kann, dass sich die Konzentration der Ionen in den Elektroden ändert. Es hat nun Jahn[1]) weiter nachgewiesen, dass unter Anwendung von Platinelektroden die Konzentration der Ionen in den Elektroden der zwischen denselben existierenden Potentialdifferenz direkt proportional gesetzt werden kann. Wenn wir nun annehmen, dass dieses, zunächst nur für verdünnte Lösungen geltende Gesetz, sich auch auf unsere Salze übertragen lässt, dann folgt aus den bekannten Planckschen Gleichungen, dass $p_1 = p_0 + \gamma \log iw$ ist, und zwar bedeutet hier p_1 die der Stromstärke i entsprechende Polarisation, w den Widerstand der zu polarisierenden Zelle, iw also die der Stromstärke e entsprechende Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, p_0 den von der herrschenden Stromstärke unabhängigen Teil der Polarisation und γ eine Konstante.

Die Gleichung lässt sich auch in die Form bringen:

$$p_1 = p_0 + \gamma \log w + \gamma \log i \text{ oder}$$
$$p_1 = a + \gamma \log i,$$

wenn wir unter a die von der Stromstärke unabhängigen Glieder zusammenfassen. Ich habe aus der oben angeführten Beobachtungsreihe die Konstanten $a = 222$, $\gamma = 194$, ebenfalls nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und so die in der folgenden Zusammenstellung enthaltenen p gefunden:

i	p beob.	p berechn.
15 MA	0·445 Volt	0·435 Volt
60	0·544	0·544
69	0·554	0·554
101	0·583	0·585
111	0·590	0·592
132	0·606	0·606
150	0·616	0·616
270	0·659	0·662

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten eine ganz vorzügliche.

In der obigen Gleichung sind die aus den Planckschen Formeln stammenden natürliche Logarithmen durch Briggsche ersetzt, da hierdurch nur der Proportionalitätsfaktor γ geändert wird. Die Polarisation

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 60 (1895).

p wird gleich p_0, wenn $iw = 1$ ist. Der Wert der Zahl p_0 hängt also ausschliesslich von den gewählten Massen ab, eine weitere physikalische Bedeutung kommt dieser Zahl nicht zu, ich habe daher auf ihre Berechnung, die sich mit Hilfe des bekannten Widerstandes w der Zelle bewerkstelligen liesse, verzichtet.

Es war zunächst festzustellen, ob die gefundene Beziehung auch noch gilt bei festen Salzen und bei Anwendung von Elektroden, welchen nicht die grosse Kapazität der Kohleelektroden zukommt. Ich verwendete für diesen Zweck Kadmiumjodid. Da dieses Salz sich bei längerem Schmelzen zersetzt, wurde es nur in festem Zustande elektrolysiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei 404°, das Salz leitete aber noch für meine Zwecke hinreichend bei 320°. Als Elektroden verwendete ich Platindrähte. Die gefundenen Werte p der Polarisation sind mit den nach der logarithmischen Formel berechneten in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Kadmiumjodid.

Temp. 325°.

i	p beob.	p berechn.
7 MA	0·801 Volt	0·804 Volt
8	0·811	0·810
29	0·873	0·872
50	0·897	0·898
75	0·917	0·917

Auch hier lässt die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten gar nichts zu wünschen übrig.

Auch bei tieferen Temperaturen lässt sich die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromstärke noch ganz gut durch die logarithmische Kurve darstellen. Ich füge noch zwei Tabellen bei.

Kadmiumjodid.

Temp. 320°.

i	p beob.	p berechn.
5 MA	0·817 Volt	0·806 Volt
9	0·823	0·027
10	0·829	0·831
35	0·860	0·861
50	0·891	0·890
75	0·916	0·904

Kadmiumjodid.

Temp. 308°.

1 MA	0·908 Volt	0·912 Volt
2	0·915	0·916
7	0·933	0·925

i	$p_{beob.}$	$p_{berechn.}$
35	0·930	0·935
65	0·940	0·942

Nachdem es sich bei der Untersuchung des Bleijodids gezeigt hatte, dass die Kurven mit fallender Temperatur immer steiler werden, wollte ich bis an die äusserste Grenze heruntergehen, bei der sich noch sicher arbeiten liess. Ich habe deshalb auch eine Reihe von Beobachtungen bei 300° angestellt. Die Elektroden waren auch in diesem Falle Drähte von ca. 50 qmm wirksamer Oberfläche.

Kadmiumjodid.

Temp. 300°.

i	$p_{beob.}$	$p_{berechn.}$
2 MA	0·721 Volt	0·720 Volt
6	0·767	0·760
9	0·776	0·776
36	0·811	0·827
54	0·848	0·842
100	0·873	0·865

Die Abweichungen der berechneten Werte von den beobachteten sind ein wenig grösser als in den vorhergehenden Reihen, die Übereinstimmung ist aber doch noch eine ganz befriedigende, nur in einem Falle übersteigt die Differenz den Wert von $^1/_{100}$ Volt. Die Schwierigkeiten der Messungen — die Leitfähigkeit des Salzes beträgt bei 300° nur noch $^1/_{20}$ der bei 325°, und es mussten daher bei dem grossen Widerstande Nebenschlüsse, die infolge mangelhafter Isolation entstehen konnten, sorgfältig vermieden werden — erklären diese kleine Differenz zur Genüge. Ein Unterschied in dem Verlaufe der Kurven ist in dem Temperaturintervall zwischen 300 und 325° nicht zu beobachten.

Ich habe schliesslich noch den Einfluss der Platinierung der Elektroden auf die Änderung der Polarisation untersucht. Selbstverständlich ist bei gleicher Stromstärke die Polarisation infolge der geringeren Stromdichte schwächer, aber im Verlauf der Kurve spricht sich kein Unterschied aus, höchstens kann konstatiert werden, dass die Werte etwas mehr unter sich schwanken als bei Anwendung blanker Elektroden.

Ich kehre nun zu der Besprechung der bei dem Bleijodid erhaltenen Zahlen zurück. Wenn die oben angeführte logarithmische Formel auch für höhere Stromdichten gültig ist, so kann ein Maximum der Polarisation zwar nicht existieren, immerhin wäre es aber möglich, da die Kurve ja bei höheren Stromdichten nur noch langsam ansteigt, dass bald ein Wert der Polarisation erreicht wird, der praktisch dem Maximum gleichgesetzt werden kann. Ich schliesse daher an die von

mir gefundenen höchsten Werte einige nach der logarithmischen Formel extrapolierte an.

Temp. 406°.

i	p	
150 MA	0·616 Volt,	gefunden
270	0·659	„
500	0·745	berechnet
1000	0·804	„
1500	0·838	„
2000	0·862	„
2500	0·881	„
3000	0·896	„
3500	0·905	„
4000	0·921	„
4500	0·930	„
5000	0·940	„
5500	0·945	„
6000	0·955	„
8000	0·979	„
10000	0·996	„

Wenn man berücksichtigt, dass die mit dem Elektrolyten in Berührung stehende Oberfläche meiner Elektroden nur einige Quadratzentimeter betrug, sieht man leicht ein, dass ein Maximum der Polarisation erst praktisch erreicht wird bei Stromdichten, bei denen die Vorgänge an der Elektroden auf jeden Fall schon längst nicht mehr als reversibel angesehen werden können. Nach der Wiedeburgschen Formel müsste das Maximum viel tiefer, schon bei 0·679 Volt liegen. Ich führe nun zum Vergleich noch einige weitere Beobachtungsreihen an. Da es unmöglich war, die Elektroden, speziell die Anode, jedesmal gleich tief in den Elektrolyten einzusenken, so entsprechen gleichen Stromstärken in den verschiedenen Reihen nicht immer gleiche Stromdichten. Die Formen der einzelnen Kurven weichen aber bei annähernd gleichen Temperaturen nicht wesentlich voneinander ab.

Bleijodid.

Temp. 405°.

i	p beob.	p berechn.
5 MA	0·327 Volt	0·326 Volt
16	0·446	0·441
24	0·479	0·480
33	0·510	0·513
36	0·523	0·522
58	0·561	0·569
60	0·569	0·571
86	0·619	0·608

Einen eigentümlichen Verlauf nimmt die Kurve der Polarisationswerte bei 380°, also knapp unterhalb des Schmelzpunktes. Hier gilt weder die logarithmische Formel, wie bei den höheren, noch erfolgt die Ladung kondensatorisch, wie bei tieferen Temperaturen, sondern die Werte der Polarisation nähern sich anfangs rasch, dann langsamer einem Maximum. Ich führe eine Reihe an:

Bleijodid.

Temp. 380°.

i	p beob.
5 MA	0·707 Volt
9	0·716
27	0·756
45	0·763
65	0·765
83	0·769
120	0·775

Man kann die Polarisationswerte wieder nach der Wiedeburgschen Formel berechnen und erhält dann eine befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Werten. Das Maximum der Polarisation berechnet sich nach dieser Formel zu 0·779 Volt. Ich habe die Versuche bei derselben und einer etwas tieferen Temperatur wiederholt und jedesmal Kurven von derselben Form erhalten. Bei dem Schmelzpunkt selbst steigt die Polarisation mit der Stromstärke wieder nach der logarithmischen Formel, wie die folgende kleine Zusammenstellung zeigt.

Bleijodid.

Temp. 385°.

i	p beob.	p berechn.
8 MA	0·718 Volt	0·720 Volt
24	0·739	0·736
53	0·751	0·748
105	0·760	0·754
135	0·760	0·762

Die Anwendung der logarithmischen Formel setzt voraus, dass der Elektrolyt mit den Produkten der Elektrolyse gesättigt ist, und die weitere Steigerung der Polarisation mit steigender Stromdichte nur verursacht wird durch die zunehmende Konzentration der ausgeschiedenen Gase in der Kohle. Diese Voraussetzung ist aber sicher ebensowenig genau erfüllt, als es die Annahmen sind, die Wiedeburg der Ableitung seiner Formel zu Grunde gelegt hat. Dass aber wirklich ein grosser Teil des Potentialsprunges an der Anode auf Rechnung des in dem Kohlenstabe absorbierten Joddampfes zu setzen ist, geht aus folgendem Versuche

hervor. Die elektromotorische Kraft der Kombination Kohle—Blei geschmolzen—Bleijodid —Kohle wurde etwas unterhalb des Schmelzpunktes des Elektrolyten nach der Kompensationsmethe zu 0·595 Volt gefunden. Dieselbe stieg aber auf 0·740 Volt, als der den positiven Pol bildende Kohlenstab durch einen ebensolchen ersetzt wurde, der längere Zeit Joddämpfen ausgesetzt war. Diese elektromotorische Kraft von 0·740 Volt sank aber rasch auch bei ungeschlossenem Elemente, offenbar weil das Jod aus der Kohle herausdiffundierte.

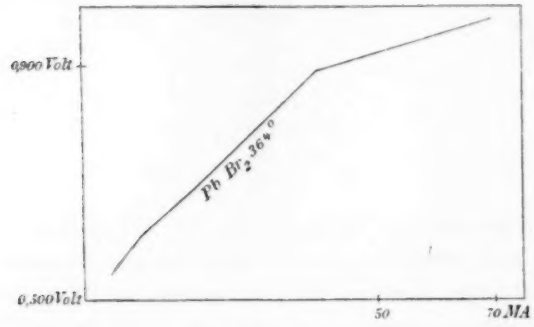


Fig. 2a.

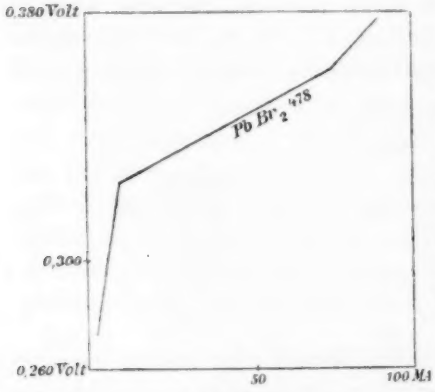


Fig. 2b.

Das Bromblei schmilzt bei 490 bis 499° nach den Angaben von Ehrhardt und Carnelley. Czepinski glaubt, dass der Schmelzpunkt niedriger, bei 460° liegt. Auf jeden Fall konnte ich auch erst von dieser Temperatur an gut übereinstimmende Messungsreihen erhalten. Bei tieferen Temperaturen traten Schwankungen der für die Polarisation erhaltenen Werte im Betrage von 0·1 Volt auf. Übrigens ist das Bromblei auch dasjenige Salz, das infolge seiner Neigung, beim Schmelzen und Wiedererstarren die Gefässe zu zersprengen, die grössten experimentellen Schwierigkeiten bereitete. Im allgemeinen steigt die Polarisation ziemlich rasch mit wachsender Stromdichte an. Die Betrachtung der Fig. 2a. und 2b. erweckt den Eindruck, als ob hier nur der steilere Teil der mit den Jodiden erhaltenen Kurven vorläge. Unter 450° ist es auch schwierig, höhere Stromdichten zu erhalten, offenbar sind die Kontakte weniger gut, während das Salz selbst bis 320° noch genügend leitet. Der grösste zwischen 350 und 450° von mir gemessene Wert der Polarisation war 1·2 Volt. Mit steigender Temperatur nimmt die Polarisation rasch ab.

Da sich zwischen den einzelnen Beobachtungsreihen wesentliche Unterschiede nicht herausgestellt haben, so begnüge ich mich hier damit, zwei Tabellen anzuführen:

Bromblei.

Temp. 364°.
Elektroden: Kohlenstäbe.

i	p beob.	p berechn.
5 MA	0·589 Volt	0·505 Volt
10	0·612	0·628
21	0·711	0·759
40	0·886	0·873
54	0·926	0·926
70	1·001	0·974

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach der logarithmischen Formel berechneten Werten ist hier nicht befriedigend Für niedere Stromstärken liefert die Formel ebenso wie für höhere zu niedrige Werte, d. h. die beobachteten Werte steigen anfangs langsamer, dann rascher an, als es der Formel entspricht. Um zufällige Abweichungen kann es sich hier nicht handeln, denn die Differenzen gehen bei allen Versuchen, die ich bei Temperaturen zwischen 350 und 450° gemacht habe nach derselben Richtung. Eine bessere, aber keineswegs genügende Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach der logarithmischen Formel beobachteten Werten erhielt ich, wenn ich nur die bei Stromstärken von über 20 *MA* gewonnenen Resultate berücksichtigte.

Bei der langen Zeit, die es dauerte, bis bei geringen Stromdichten das der betreffenden Stromstärke entsprechende Maximum der Polarisation erreicht war, mag übrigens die freiwillige Depolarisation auch Diffusion des Bromdampfes auch eine Rolle spielen.

Bleibromid.

Temp. 478°. Kathode: Stahldraht, der in geschmolzenes reines Blei eintaucht; Anode: Kohlenstab.

i	p beob.	p berechn.
4 MA	0·273 Volt	0·307 Volt
11	0·328	0·329
18	0·340	0·339
40	0·375	0·358
60	0·361	0·367
72	0·371	0·372
87	0·387	0·386

Die Übereinstimmung des beobachteten und der nach der logarithmischen Formel berechneten Werte ist hier mit Ausnahme des ersten

und des offenbar mit einem Fehler behafteten fünften Wertes eine recht gute. Er erwies sich als nötig, den Anodenstab in der bei der angewandten Temperatur schon zähflüssigen Masse zeitweilig etwas zu bewegen, man erhielt sonst leicht zu hohe Werte. Dass die betreffenden Zahlen fehlerhaft waren, konnte daran leicht erkannt werden, dass bei Verringerung der Stromstärke die Werte der Polarisation nicht zurückgingen, sondern bei andauerndem Strom oft noch steigen. Ich habe schliesslich noch versucht, die bei 400° gewonnenen Werte nach der Wiedeburgschen Formel zu berechnen, wie nach der Form der Kurven vorauszusehen war, ohne Erfolg. Es bietet einiges Interesse, sich klar zu machen, welche Mengen Brom nötig sind, um das der jeweiligen Stromstärke entsprechende Maximum der Polarisation zu erreichen. Während die Kathode in geschmolzenes Blei eintauchte, dauerte es bei einem Strom von 10 Milliampère Stärke etwa 20 Minuten, bis die Polarisation den dieser Stromintensität entsprechenden Maximalwert erreicht hatte. Eine einfache Überschlagsrechnung, bei der man, da es hier nur auf die Grössenordnung ankommt, ausser Acht lassen kann, dass Brom bei 400° nicht die normale Dampfdichte hat, und da man auch auf die Reduktion auf Normaldruck verzichten kann, ergiebt, dass der Strom von 20 Milliampère in der gegebenen Zeit ca. 1·5 ccm Bromdampf ausscheidet. Nun sind mir zwar Zahlenangaben über die Absorptionsfähigkeit der künstlichen Kohle für Bromdampf nicht bekannt, man wird aber nach Analogie des Verhaltens der Kohle anderen Gasen gegenüber annehmen dürfen, dass das mit dem Elektrolyten in Berührung stehende Stück Kohle von einigen Quadratzentimetern Oberfläche durch das obige Gasvolumen noch lange nicht gesättigt sein würde, wenn nicht die Kohle stark mit dem geschmolzenen Salze durchtränkt wäre. Ich habe Kohlen, die als Elektroden gedient hatten, tagelang mit siedendem Wasser oder Säuren behandelt, wobei das Lösungsmittel häufig gewechselt wurde, ohne dass es mir gelungen wäre, ein solches Stück Kohle vollständig zu reinigen, obgleich sich doch z. B. Jodblei verhältnismässig leicht in heissem Wasser löst. Selbstverständlich wurden daher für jedes Salz neue Elektroden genommen.

Bei Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der chemischen Energie und der elektromotorischen Kraft der Polarisation wird man die bei der Absorption der Anionen in der Kohle erzeugte Wärme nicht vernachlässigen dürfen. Die Wärmeerzeugung durch Absorption ist — um mich eines zuerst von Favre angewandten Ausdruckes zu bedienen — ein die Elektrolyse unterstützender Vorgang, insofern die zur Zerlegung des Elektrolyten nötige Arbeit hierdurch verringert wird.

Wenn man die mit der Elektrolyse verbundene Änderung der freien Energie berechnen will — und diese ist ja für die elektromotorische Kraft der Polarisation massgebend —, so muss man die Löslichkeit der ausgeschiedenen Gase im Elektrolyten und in der Elektrode berücksichtigen, wie dies v. Helmholtz[1]) bei der Betrachtung der Elektrolyse des Wassers gethan hat. Leider fehlen für eine Durchführung der Rechnung alle Daten.

Chlorblei. Das Bleichlorid schmilzt nach den Angaben von Carnelley, Ehrhardt und Czepinski bei etwa 485°, nach O. H. Weber und Helfenstein bei 509°, nach Grätz bei 520°. Nach meinen Erfahrungen liegt der Schmelzpunkt etwas höher als der des Brombleies. Es leitet noch recht gut bis herab zu einer Temperatur von 390°, doch hält es aus den wiederholt angegebenen Gründen schwer, bei diesen tiefen Temperaturen noch zuverlässige Resultate zu erlangen. Czepinski hat die Wahrnehmung gemacht, dass sich das geschmolzene Chlorblei bei der Elektrolyse zwischen Kohleelektroden stark trübt, und dass diese Trübung auch bei längerer Elektrolyse nicht verschwindet. Ich habe meistenteils mit Platinelektroden gearbeitet und dabei solche Störungen nicht bemerkt. Das erstarrte Chlorblei bildete stets eine anscheinend ganz homogene gelbe oder weisse Masse. Ich führe zunächst wieder einige Zahlenreihen an.

Bleichlorid (siehe Fig. 3 auf Seite 550).

Temp. 420°.

Elektroden: Platinbleche von $1^1/_2$ qm Oberfläche.

i	p beob.	p berechn.
0·5 M A	0·607 Volt	0·615 Volt
1·6	0·696	0·685
2·4	0·718	0·709
4·7	0·750	0·749
6·4	0·773	0·768
7·4	0·775	0·777
8·7	0·784	0·787

Die Übereinstimmung zwischen der beobachteten und den nach der logarithmischen Formel berechneten Werten ist eine ganz befriedigende.

Bleichlorid.

Temp. 433°.

i	p beob.	p berechn.
15 M A	0·775 Volt	0·773 Volt
21	0·794	0·790

[1]) Wissenschaftl. Abhandlungen **3**, 92.

i	p beob.	p berechn.
35 MA	8·808 Volt	0·813 Volt
50	0·824	0·822
90	0·867	0·859

Bleichlorid.

Temp. 436°. Elektroden platiniert.

5 MA	0·250 Volt	0·282 Volt
35	0·586	0·568
95	0·631	0·640
135	0·644	0·662
165	0·689	0·679
250	0·750	0·710

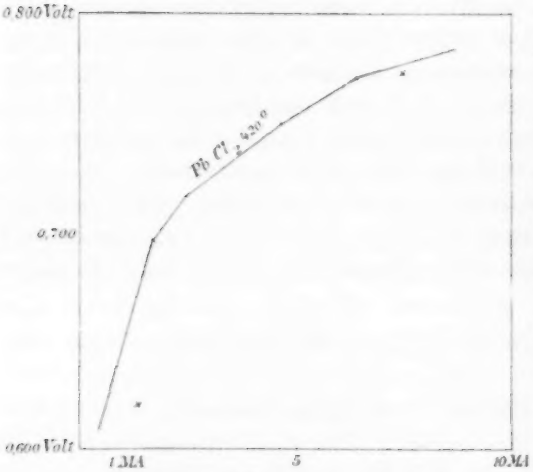


Fig. 3.

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach der logarithmischen Formel berechneten Werten ist hier weniger gut. Die für die Stromstärke $5\,MA$ gefundene Polarisation ist zu niedrig, offenbar hatte im Augenblicke der Messung die Elektrode nicht die der herrschenden Potentialdifferenz entsprechende Gasmenge absorbiert, obgleich ich stets wartete, bis die Polarisation wenigstens im Laufe von 5 Minuten nicht mehr höher stieg. Eine Erklärung der Erscheinung werde ich unten zu geben suchen.

Bei der Berechnung habe ich deshalb den Wert 0·250 Volt nicht berücksichtigt, die als berechnet angegebene Zahl 0·282 Volt ist extrapoliert. Von den drei hier angeführten Beobachtungsreihen scheint die mittlere am stärksten gegen ein Maximum der Polarisation zu konvergieren. Ich habe deshalb einige Werte nach der logarithmischen Formel extrapoliert und gebe im folgenden die Zusammenstellung:

i	p beob.	p berechn.
50 MA	0·824 Volt	0·822 Volt
90	0·867	0·859
100	—	0·866
500	—	0·946

i	p beob.	p berechn.
1000	—	0·978
1500	—	0·998
2000	—	1·012
2500	—	1·016

Ein Maximum wird also praktisch erst dann erreicht werden können bei Stromdichten ($1^1/_2$ Ampère pro Quadratzentimeter), bei denen auf jeden Fall schon längst Glüherscheinungen eintreten würden. Die wiederholt konstatierte mangelhafte Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem Wert bei schwachen Stromstärken lässt sich nicht nur durch die Annahme, die durchgesandten Elektrizitätsmengen hätten zur Sättigung der Kohlen mit Gas noch nicht hingereicht, sondern auch noch auf andere Weise erklären. Die Versuche von Helfenstein[1]) über die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid zeigen, dass die Ausbeute von Blei mit abnehmender Stromstärke geringer wird, dadurch dass sich Blei in der Schmelze löst und an die Anode diffundiert. Bei der von mir eingehaltenen verhältnismässig niederen Temperatur wird die Menge des zur Anode diffundierenden Bleies quantitativ schwer nachweisbar sein, aber die geringen Mengen genügen, um depolarisierend zu wirken und die an und für sich schwache Polarisation relativ stark herabzusetzen. Es wird dies um so mehr der Fall sein, als bei sehr schwachen Strömen ein grosser Teil des Bleies sich überhaupt nicht an der Kathode abscheidet, sondern im festen Salze gelöst bleibt. Wir haben hier ein vollständiges Analogon zu den in wässerigen Lösungen beobachteten Konvektionsströmen, und es wird sich deshalb meiner Ansicht nach ein „Zersetzungspunkt" von festen und geschmolzenen Salzen ebensowenig nachweisen lassen wie in Lösungen. Elektrolysierte ich längere Zeit mit Stromdichten von etwa 1 *MA* per Quadratzentimeter, so hielt sich die Polarisation auf einem solch niederen Wert, dass ich wiederholt befürchtete, metallische Leitung zu haben. Messungen der Polarisation während längerer Unterbrechung des Hauptstromes liessen deutlich erkennen, dass trotzdem Polarisationserscheinungen vorlagen, Thermoströme, an die man auch hätte denken können, würden nach Unterbrechung des Hauptstromes kein langsames Abklingen zeigen. Inwiefern die Diffusion der Zersetzungsprodukte durch das Salz hindurch auch noch in anderer Weise die Polarisationswerte beeinflussen kann, wird weiter unten besprochen werden.

Wismutbromid. Dieses Salz schmilzt bei etwa 210° zu einer schönen, gelben Masse. Trotzdem der Siedepunkt nur 230° über dem

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 255 (1900).

Schmelzpunkt liegt, gelang es, mit diesem Salze recht gut übereinstimmende Beobachtungsreihen zu erhalten. Die erstarrte Masse schien auch, nachdem sie mehrere Tage lang zur Untersuchung gedient hatte, vollständig homogen. Als Elektroden wurden stets Kohlenstäbe verwendet.

Wismutbromid.

Temp. 234°.

i	p beob.	p berechn. a	b
5 MA	0·338 Volt	0·370 Volt	0·389 Volt
10	0·467	0·459	0·516
31	0·661	0·603	0·649
45	0·682	0·651	0·674
62	0·695	0·692	0·691
78	0·699	0·721	0·700
90	0·703	0·739	0·705

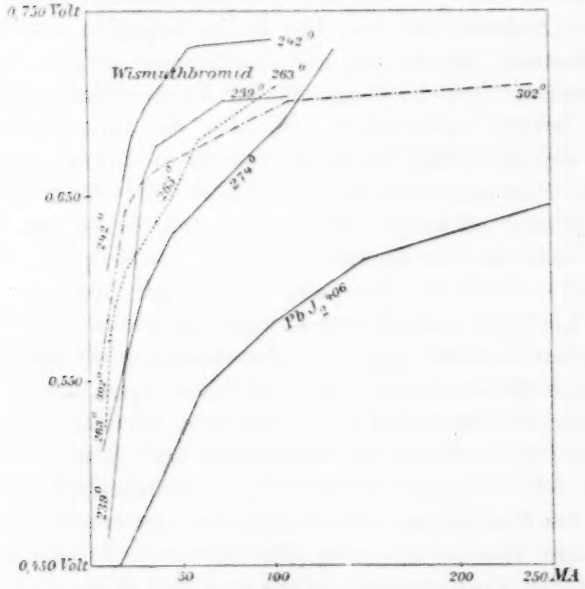


Fig. 4.

Unter a sind die nach der logarithmischen Formel $p = 164 + 295 \log . i$, unter b die nach der Wiedeburgschen Formel $p = \frac{Pi}{i + K}$ berechneten Werte angeführt. Es findet sich dabei $P = 0{\cdot}739$ Volt, $K = 4{\cdot}9$. Die Übereinstimmung ist hier in keinem Falle befriedigend, wenigstens nicht für die niederen Stromstärken. Ein wesentlich besseres Ergebnis lieferte eine zweite Versuchsreihe, wofür vielleicht der Um-

stand massgebend war, dass die hier verwendeten Elektroden schon bei dem vorhergehenden Versuche benutzt waren und daher sich rascher mit Brom sättigten.

Wismutbromid.

Temp. 242°.

i	$p_{beob.}$	$p_{berechn.}$ a	b
4 MA	0·660 Volt	0·674 Volt	0·441 Volt
11	0·688	0·696	0·607
22	0·717	0·710	0·680
32	0·724	0·718	0·706
41	0·731	0·724	0·720
52	0·737	0·729	0·730
59	0·743	0·732	0·734
72	0·745	0·736	0·741
84	0·744	0·739	0·745
103	0·744	0·744	0·769
146	0·743	0·750	0·757
310	0·744	0·766	0·764

Unter a sind wieder wie oben die nach der logarithmischen, unter b die nach der Wiedeburgschen Formel berechneten Werte angeführt. Für die niederen und mittleren Stromdichten entsprechen die nach der ersteren Formel berechneten Werte weitaus am besten den Beobachtungen, es hat aber den Anschein, als ob ein Maximum vorhanden wäre. Es ist ja denkbar, dass die logarithmische Formel nur so lange gültig ist, als die Sättigung der Kohle mit Gas einen gewissen Wert noch nicht überschritten hat, und dass von diesem Werte ab die Aufnahmefähigkeit der Kohle für das Gas zu der an den Elektroden herrschenden Potentialdifferenz nicht mehr in einem einfachen Verhältnis steht. Im vorliegenden Falle würde sich das Maximum der Polarisation nach der Wiedeburgschen Formel zu 0·772 Volt berechnen.

Wismutbromid.

Temp. 252°.

i	$p_{beob.}$	$p_{berechn.}$ (nach log. Formel)
5 MA	0·572 Volt	0·581 Volt
15	0·634	0·630
36	0·674	0·669
55	0·692	0·688
73	0·704	0·700
90	0·704	0·709
111	0·706	0·719

Die Kurve der beobachteten Werte scheint sich hier einem Maximum nähern zu wollen, wodurch bei den höchsten Stromdichten Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten entstehen.

Wismutbromid.

Temp. 262°.

i	p beob.	p berechn. a log. Form.	b nach Wiedeburg
7 MA	0·513 Volt	0·523 Volt	0·519 Volt
13	0·595	0·572	0·9595
15	0·607	0·583	0·609
34	0·657	0·679	0·666
60	0·685	0·693	0·688

Wismutbromid.

Temp. 295°.

5 MA	0·468 Volt	0·478 Volt	0·316 Volt
17	0·558	0·549	0·487
30	0·606	0·582	0·578
33	0·609	0·588	0·588
43	0·622	0·619	0·609
73	0·636	0·634	0·642
90	0·646	0·646	0·652
105	0·654	0·655	0·657
120	0·660	0·663	0·662
135	0·664	0·670	0·665
160	0·667	0·680	0·668
200	0·675	0·694	0·674
240	0·678	0·704	0·678

Man ersieht aus den beiden Beobachtungsreihen, dass bei höheren Stromdichten die Polarisationswerte einem Maximum zustreben, die logarithmische Formel daher für diese Stromdichten den beobachteten Werten nicht mehr entspricht. Besser stimmen die nach der Wiedeburgschen Formel berechneten mit den beobachteten überein. Auffallender tritt diese Erscheinung noch in der folgenden Tabelle zu Tage.

Wismutbromid.

Temp. 302°.

i	p beob.	p berechn. nach Wiedeburg
5 MA	0·552 Volt	0·478 Volt
15	0·622	0·614
24	0·650	0·649
33	0·661	0·667
45	0·671	0·679
55	0·676	0·686
63	0·682	0·689
73	0·687	0·693
85	0·689	0·696
98	0·699	0·699
112	0·702	0·701
125	0·696	0·703

i	p beob.	p berechn. nach Wiedeburg
145 MA	0·701 Volt	0·704 Volt
180	0·705	0·707
210	0·713	0·707
320	0·708	0·710
350	0·716	0·716

Das Maximum der Polarisation berechnet sich zu 0·717 Volt, der Koëffizient K der Formel zu 2·5. Gleichzeitig ergiebt sich aus den Zusammenstellungen eine kleine Abnahme des Polarisationsmaximums mit steigender Temperatur.

Ich habe zum Schlusse noch einige Messungen mit Quecksilberjodid gemacht. Dieses Salz schmilzt bei 250°, siedet aber schon bei einer um 100° höheren Temperatur. Dieser Umstand bewirkt, dass die Depolarisation durch Diffusion sich schon recht störend bemerkbar macht; die bisher gebrauchten cylinderförmigen Röhren wurden deshalb durch U-Röhren ersetzt. Als Elektroden dienten Platindrähte. Da auch der Dissociationspunkt des Salzes verhältnismässig niedriger liegt, so nimmt die Polarisation nur geringe Werte an. Das Salz leitet so gut, dass auch unterhalb des Schmelzpunktes noch gut unter sich übereinstimmende Reihen erhalten werden konnten. Durchweg nimmt die Polarisation sehr rasch mit wachsender Stromstärke zu, die Neigung, ein Maximum zu erreichen, ist nirgends erkennbar.

Quecksilberjodid.

Temp. 229°.

i	p beob.	p berechn. nach log. Formel
5 MA	0·008 Volt	0·005 Volt
9	0·012	0·014
17	0·020	0·035
36	0·052	0·060
58	0·072	0·075
60	0·073	0·077
72	0·082	0·082
87	0·090	0·089
108	0·110	0·095

Quecksilberjodid.

Temp. 234°.

i	p beob.	p berechn. wie oben
5 MA	0·001 Volt	0 Volt
10	0·007	0·013
17	0·017	0·032
27	0·033	0·048
39	0·039	0·063

i	p beob.	p berechn. wie oben
63	0·074	0·081
68	0·082	0·083
96	0·105	0·097
112	0·125	0·102
118	0·161	—
130	0·235	—

Wie man schon aus der Fig. 5 ersieht, kann die Kurve in ihrem oberen Teile weder durch die logarithmische, noch durch die Wiedeburgsche Formel dargestellt werden. Die Polarisation steigt bedeutend rascher, als die beiden Formeln es bedingen. Ich habe deshalb bei der nach der logarithmischen Formel durchgeführten Berechnung die beiden höchsten Werte der Polarisation unberücksichtigt gelassen, trotzdem deckt sich die so berechnete Kurve nur in ihrem mittleren Teile vollständig mit der Kurve der beobachteten Werte; letztere steigt in ihrem ganzen Verlaufe etwas rascher auf.

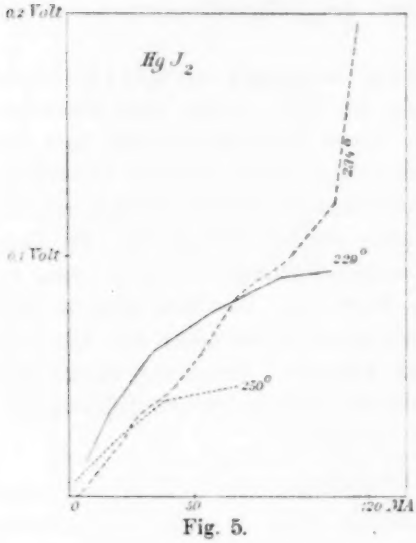


Fig. 5.

Quecksilberjodid.

Temp. 250°.

i	p beob.	p berechn.
5 MA	0·005 Volt	0·000 Volt
10	0·008	0·012
22	0·027	0·027
28	0·023	0·032
40	0·033	0·040
65	0·063	0·049

Hier traten schon bei 65 Milliampère Stromstärke Unregelmässigkeiten auf, die eine Fortsetzung der Beobachtungsreihen nicht erlaubten, es zeigte sich aber auch hier die Tendenz der beobachteten Werte, rascher anzusteigen, als es der Formel entspricht. Bei höheren Temperaturen konnte nicht beobachtet werden, weil die Verdampfung zu beträchtlich wurde. Da Quecksilber bei 250° schon einen Dampfdruck von 63 mm hat, Jod aber bei noch niederer Temperatur siedet, ist der

durch die Diffusion unterhaltene Reststrom bei 250° schon recht stark. Die Menge der durch Diffusion von den Elektroden sich entfernenden Moleküle wird natürlich relativ um so geringer, je mehr Ionen in der Zeiteinheit zur Ausscheidung kommen, es nimmt daher die Polarisation mit der Stromstärke rasch zu. Bezüglich der infolge des Diffusionsvorganges verschwindenden freien Energie werden ähnliche Betrachtungen gelten, wie sie v. Helmholtz in der bereits zitierten Abhandlung entwickelt hat. Diffundierende flüssige Stoffe können in festen Salzen, wie Braun[1]) beobachtet hat, Diaphragmenströme hervorrufen. Im vorliegenden Falle, wo es sich in der Hauptsache nur um diffundierende Gase handeln kann, scheinen solche Diaphragmenströme nicht aufgetreten zu sein, dieselben hätten sich sonst als Störungen im regelmässigen Verlaufe der Kurven bemerkbar gemacht.

Die im vorstehenden nachgewiesene starke Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte zeigt, dass auch die Polarisation in festen und geschmolzenen Salzen kein so einfaches Phänomen ist, als es den Anschein hat. Auch wenn man von der chemischen Einwirkung der Produkte der Elektrolyse auf die Elektroden und den Elektrolyten selbst absieht, und das ist z. B. sicherlich nicht gestattet bei der Elektrolyse von geschmolzenen Alkalisalzen zwischen Platinelektroden, bleiben immer noch genug Vorgänge übrig, welche die Erscheinung komplizieren. Den Einfluss derselben auf die Polarisation im einzelnen festzustellen, wird zunächst Aufgabe der Forschung sein. Es sind vor allem zu berücksichtigen, wie ich im Verlaufe der Arbeit auseinandergesetzt habe, die Absorption der sich abscheidenden Gase in den Elektroden, die Lösung derselben Körper im Elektrolyten, ihre Diffusion durch denselben hindurch, sowie in einzelnen Fällen die sogenannten sekundären chemischen Reaktionen. Der Ableitung der logarithmischen Formel für die Zunahme der Polarisation mit der Stromdichte liegt die Annahme zu Grunde, dass die Konzentration der in der Anode absorbierten Gase proportional der zwischen den Elektroden herrschenden Potentialdifferenz sei, dass also die Potentialdifferenz die Rolle des Druckes im Henryschen Gesetze spiele. Dem Gesetze von Henry kommt aber, wie die verschiedenen Versuche von Hunter[2]) zeigen, bezüglich der Absorption von Dämpfen in festen Körpern nur eine beschränkte Gültigkeit zu; wir werden deshalb annehmen müssen, dass auch unsere obige Voraussetzung nicht streng gültig ist, und zwar scheint sie zu versagen bei höheren Strom-

[1]) Wied. Ann. **17**, 604 (1882).
[2]) Chem. Soc. Journ. (2) **3**, 100 (1865).

dichten und Temperaturen, die weit oberhalb des Schmelzpunktes des Elektrolyten liegen. Unter diesen Umständen konvergieren die Polarisationswerte gegen ein Maximum, und die logarithmische Kurve, welche vorher die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte darstellte, muss ersetzt werden durch eine Hyperbel. Ohne weiteres ist dieses Resultat aus der Voraussetzung, die Zunahme der Polarisation werde bedingt durch die Absorption von Gasen in der Anode, nicht abzuleiten, es würde voraussetzen, dass der Absorptionskoëffizient mit steigendem Drucke abnimmt, und die Versuche von Hunter zeigen, dass auch das Gegenteil möglich ist. Werden die an der Anode frei werdenden Gase nicht mehr absorbiert, sondern erscheinen als solche, so wird damit wohl die an der Elektrode lokalisierte Wärmemenge, also der Temperaturkoëffizient der Polarisation geändert, aber es ist nicht notwendig, dass diese selbst sich ändert.

Aus der Polarisation, d. i. der freien Energie, und dem Produkte aus ihrem Temperaturkoëffizienten und der absoluten Temperatur, d. i. der lokalisierten Wärme, lässt sich die Gesamtenergie berechnen. Indem man von dieser letzteren die den chemischen Vorgängen entsprechende Wärmetönung abzieht, könnte man den auf die Absorptions- und Diffusionsvorgänge entfallenden Anteil der Gesamtenergie finden. Es lässt sich indessen schon die Bestimmung der elektrischen Grössen nicht scharf genug durchführen — es können sich unter Umständen, worauf auch schon Herr Lorenz aufmerksam gemacht hat, die bei der Bestimmung der Polarisation und ihres Temperaturkoëffizienten gemachten Fehler in ihrer Wirkung auf das Resultat gerade kompensieren — und auch die Bestimmungen der Wärmetönungen sind nicht genau genug, ich habe deshalb von derartigen Berechnungen abgesehen.

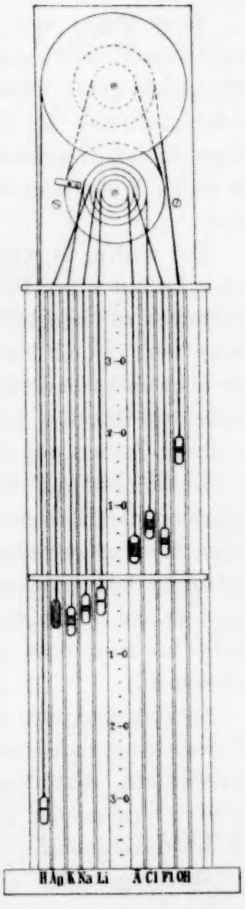
Freiburg (Schweiz), im Juni 1900.

Modell zur Ionenbewegung.

Von

F. Kohlrausch.

(Mit 1 Figur im Text.)



Eine gleichförmige Geschwindigkeit wird freilich schon durch eine Zahl vollständig beschrieben, indessen macht manchem Zuhörer die kinematische Demonstration doch einen bleibenderen Eindruck. Herr Erich Müller hat eine Vorrichtung angegeben, um die Elektrolyse von Chlorwasserstoff zu demonstrieren[1]). Vielleicht erscheint ein Modell zur Ionenbeweglichkeit, dessen ich mich bei einem Vortrage bedient habe, in mancher Hinsicht noch ausgiebiger.

Die durch Metallcylinderchen dargestellten, etwa ihrem Massenverhältnis entsprechend bezeichneten Ionen hängen an Fäden über Rollen in Rinnen eines 50 cm hohen und 18 cm breiten vertikalen Brettes mit Fuss (siehe die Fig.). Die Fäden sind um Scheiben mit eingedrehten Rillen von verschiedenem Durchmesser geschlungen; die der Metallionen in der einen, die Säureionen in der anderen Richtung, so dass die einen sich heben, während die anderen sinken.

Die obere Drehaxe, mittels eines auf der Rückseite des Brettes befestigten Kopfes drehbar, trägt eine Scheibe von 128 mm und eine (in der Zeichnung unsichtbare) von 70 mm Durchmesser. Dies Durchmesserverhältnis entspricht den Wanderungsgeschwindigkeiten 320:175 von *H* und *OH*, deren Fäden daher direkt auf diesen Scheiben befestigt sind. Sonstige Ionenbeweglichkeiten sind so erheblich kleiner,

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 589 (1900).

dass für sie eine zweite, mittels eines Schnurlaufs zwischen Rollen von 40 und 90 mm Durchmesser auf die Geschwindigkeit 4/9 reduzierte Drehaxe gewählt ist. Für den Faden eines Ions von der Beweglichkeit l ist somit an der unteren Axe ein Scheibendurchmesser zu wählen $2r = \frac{128}{320} \cdot \frac{9}{4} \cdot l = 0{\cdot}9 \cdot l$ mm, also z. B.:

für	K	Na	Li	Ag	Cl	Fl	$C_2H_3O_2$
l =	64·6	43·5	33·5	56	65·4	45	34
$2r$ =	58·1	38·2	30·1	50	58·9	40	30·6

Drei Paare von diesen Ionen verlangen so wenig verschiedene Durchmesser, dass man diese mit $58\frac{1}{2}$, 39 und $30\frac{1}{3}$ mm an dem Modell gleich gross wählen kann, mit anderen Worten, man hängt die Ionen paarweise an die beiden Enden desselben Fadens. Damit die nötige Reibung vorhanden ist, schlingt man ihn einmal überzählig um die Rolle. Wenn man will, kann man dem Ion Ag etwa ClO_3 als Partner geben.

Die Fäden, in einer geeigneten, beliebig zu wählenden Reihenfolge durch Löcher einer Deckleiste in die Rinnen am Brett geführt, werden schliesslich so abgeglichen, dass die Ionen in einer mittleren, durch eine Leiste oder einen Faden markierten Lage gleich hoch hängen. Um dies bequem zu bewerkstelligen, sind die Schlingen, in denen die Ionenkörper mit Häkchen hängen, in bekannter Weise so geknotet, dass man sie durch Ziehen des freien Endes verlängern oder verkürzen kann.

Dreht man nun die obere Scheibe ihres Kopfes in einem Sinne, so entspricht die Bewegung einem z. B. von oben nach unten fliessenden Strom, oder umgekehrt. Die Bewegung zeigt dann das Verhältnis der elektrolytischen Geschwindigkeiten in einer verdünnten wässerigen Lösung, welche diese Ionen enthält. (Man wird natürlich aufmerksam darauf machen, dass H und OH in den Lösungen nicht gleichzeitig vorkommen.)

Spricht man nur von einem Ionenpaar, so kann man die anderen entfernen oder zudecken. $Cl : Na$ lässt sich dann z. B. für $SO_4 : Cu$ substituieren etc. Natürlich steht auch nichts im Wege, zwei Reihen von Perlen nebeneinander gleiten zu lassen, um das Ausscheiden der Ionen und die unveränderte Beschaffenheit der Lösung zu demonstrieren.

Anschläge links und rechts, an die sich ein Radius der unteren Scheibe anlegt, verhindern, dass man zu weit dreht. Der Rollenmechanismus kann durch einen Deckel unsichtbar gemacht werden.

Der Mechaniker Herr Bornhäuser in Charlottenburg fertigt das Modell an.

Über die Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäure und α-Phenylsulfonpropionsäure in wässeriger Lösung. ein Beitrag zur chemischen Kinetik.

Von

Ludwig Ramberg.

(Mit 2 Figuren im Text.)

I.

Brom und Phenylsulfonessigsäure.

Wenn Brom in wässeriger Lösung auf Phenylsulfonessigsäure einwirkt, bildet sich, wenigstens wenn das Halogen im Überschuss vorhanden ist, neben Kohlendioxyd und Bromwasserstoff nur Dibrommethylphenylsulfon[1]). Zur Erklärung des Mechanismus dieser Reaktion bieten sich a priori verschiedene Möglichkeiten dar:

a. Der Vorgang ist ein trimolekularer, verläuft also nach dem Schema:

$$HOCOCH_2SO_2C_6H_5 + 2\,Br_2 = CO_2 + 2\,HBr + CHBr_2SO_2C_6H_5,$$

sei es, dass die dibromsubstituierte Säure $HOCOCBr_2SO_2C_6H_5$ zuerst gebildet wird und dann momentan in CO_2 und $CHBr_2SO_2C_6H_5$ zerfällt, sei es, dass diese letztgenannten Körper unmittelbare Reaktionsprodukte sind.

b. Die Reaktion findet in drei Stufen statt:

$$HOCOCH_2SO_2C_6H_5 + Br_2 = HBr + HOCOCHBrSO_2C_6H_5, \quad (1)$$
$$HOCOCHBrSO_2C_6H_5 + Br_2 = HBr + HOCOCBr_2SO_2C_6H_5, \quad (2)$$
$$HOCOCBr_2SO_2C_6H_5 = CO_2 + CHBr_2SO_2C_6H_5. \quad (3)$$

Wenn hierbei (1) mit messbarer Geschwindigkeit, (2) dagegen momentan vorgeht (was übrigens wenig wahrscheinlich ist), wird sich die Reaktion als eine rein bimolekulare herausstellen; falls aber die Geschwindigkeiten von (1) und (2) gleicher Grössenordnung sind, wird der Vorgang merklich dieselben Züge zeigen wie die von Knoblauch[2])

[1]) Otto, Journ. f. prakt. Chemie (2) **40**, 540 (1889).

[2]) Diese Zeitschr. **26**, 96 (1898).

untersuchte Verseifung des bernsteinsauren Äthyls. Die Geschwindigkeit der Reaktion (3) ist offenbar für den Charakter des Verlaufs von keinem Belang, wenigstens wenn derselbe durch Titration des unveränderten Broms untersucht wird, die einzige Methode, die in diesem Falle verwendbar ist.

c. Endlich wäre ein monomolekularer Verlauf der Reaktion denkbar, indem Phenylsulfonessigsäure in CO_2 und $CH_3SO_2C_6H_5$ zerfallen, letztgenannte Substanz aber momentan in $CHBr_2SO_2C_6H_5$ übergehen könnte. Diese an sich wenig wahrscheinliche Annahme wird aber dadurch ausgeschlossen, dass, wie Otto gezeigt hat, Brom auf Methylphenylsulfon überhaupt nicht einwirkt.

Der Zweck der folgenden Untersuchung ist eben durch Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion zu entscheiden, welcher der oben besprochenen möglichen Fälle der Wirklichkeit entspricht. Ehe die Methode und die Ergebnisse der Untersuchung vorgelegt werden, dürfte aber eine Beschreibung der angewandten Materialien Platz finden.

Die Phenylsulfonessigsäure wurde nach der Methode von Klason dargestellt: Oxydation von Phenylthioglykolsäure mit Chamäleon. Die letztgenannte Säure wird am einfachsten folgendermassen erhalten: Thiophenol wird nach und nach mit festem Natriumhydroxyd und so viel Wasser versetzt, dass man eine klare Lösung von $NaSC_6H_5$ erhält. Dieselbe wird in eine konzentrierte Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriummonochloracetat gegossen; nach einigen Minuten scheidet sich das Natriumsalz der Phenylthioglykolsäure in solcher Menge ab, dass die ganze Lösung erstarrt. Das Salz wird abgesaugt, die Mutterlauge liefert beim Einengen noch beträchtliche Mengen desselben, zuletzt durch Kochsalz stark verunreinigt, was jedoch im vorliegenden Falle ohne Belang ist. Das so erhaltene Natriumsalz wird in kaltem Wasser gelöst und durch Zutropfenlassen verdünnter Chamäleonlösung bis zu bleibender Rotfärbung oxydiert. Während der Oxydation leitet man durch die Lösung einen lebhaften Kohlendioxydstrom, teils um die Flüssigkeit in Bewegung zu halten, teils um das Alkali zu neutralisieren, das sonst beim Eindampfen in der Wärme eine teilweise Zersetzung der Phenylsulfonessigsäure unter Bildung von CO_2 und $CH_3SO_2C_6H_5$ bewirkt[1]). Nach Abfiltrieren des Mangansuperoxydhydrats wird stark eingeengt und die Phenylsulfonessigsäure nach dem Erkalten durch Schwefelsäure abgeschieden. Die in dieser Weise erhaltene Säure wurde wiederholt aus Wasser von 80° umkrystallisiert, bis sie sich als völlig frei von

[1]) Gegen Säuren ist die Phenylsulfonessigsäure dagegen sehr resistent.

Schwefelsäure und Chlorwasserstoff erwies. Sie schmolz bei 112·5—113° (korrigiert).

Das benutzte Brom wurde durch wiederholtes Schütteln mit Bromkaliumlösung von einem eventuellen Chlorgehalt befreit, dann mit Schwefelsäure geschüttelt und rektifiziert.

Apparat und Untersuchungsmethode.

Um dem Verlaufe der Reaktion bequem folgen zu können, ohne einen Bromverlust durch Verdampfung befürchten zu müssen, wurde ein Apparat benutzt, der wesentlich eine Vereinfachung der von Reicher[1]) beim Studium der Reaktion zwischen Brom und Fumarsäure benutzten Vorrichtung ist. Der Apparat, der sich im vorliegenden Falle gut bewährt hat und wegen seiner Einfachheit und Handlichkeit auch bei anderen Untersuchungen ähnlicher Art sich als brauchbar herausstellen dürfte, findet sich beistehend abgebildet (Fig. 1). *A* und *B* sind zwei grosse Probecylinder, die ineinander möglichst genau passen. Am Boden von *B* ist das enge Glasrohr *C* angeschmolzen, in dessen oberen, konisch erweiterten Teil *D* der Stöpsel *E* eingeschliffen ist. In denselben Schliff passt auch der untere Teil *G* der Pipette *F*. *A* und *B* werden durch einen weiten Gummischlauch luftdicht verbunden, der den oberen Teil von *A* umfasst und eine vertikale Verschiebung von *B* zulässt (die käuflichen „Probecylinderkappen" sind hierzu ganz gut geeignet, nachdem man den Deckel abgeschnitten). Das Reaktionsgemisch befindet sich in *A*, wenn man eine Probe nehmen will, wird der Stöpsel *E* entfernt und durch Niederdrücken von *B* die im Rohre *C* befindliche Flüssigkeit, welche möglicherweise andere Temperatur oder Konzentration als die Hauptmenge der Lösung besitzt, herausgepresst. Dann wird die Pipette *F* angesetzt und die Füllung derselben durch abermaliges Niederdrücken von *B* bewirkt. Beim Zusammensetzen des Apparats achte man genau darauf, dass der Zwischenraum zwischen *A* und *B* mit Flüssigkeit ganz gefüllt ist. In der dünnen Flüssigkeitsschicht zwischen *B* und dem oberen Teil von *A* findet dann eine Diffusion nur äusserst langsam statt, was dadurch kontrolliert wurde, dass in *A* gebrachtes Bromwasser Tage lang konstanten Titer behielt, auch wenn die Verbindung von *A* und *B*

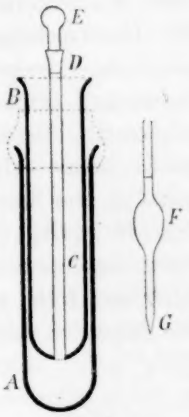


Fig. 1.

[1]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik 1896, 109.

keine ganz gasdichte war. Die Dimensionen des Rohres A waren beim benutzten Apparate: Höhe 15 cm, innerer Durchmesser 2·8 cm. Weil der während der Reaktion entstehende starke Niederschlag von Dibrommethylphenylsulfon grosse Neigung zeigte, die Ausflussöffnung der Pipette F zu verstopfen, war es nötig, dieselbe so gross zu machen, dass die Ausflusszeit nur 6 Sekunden betrug. Trotzdem stellte es sich aber heraus, dass die mit derselben gemessenen Flüssigkeitsmengen bis auf einige Promille einander gleich waren. Das Volumen der Pipette wurde durch Auswägen mit Wasser bestimmt und bei $+15^0$ gleich 2·04 ccm gefunden.

Alle unten angeführten Messungen sind an Lösungen, die vom Anfang $^1/_2$ Mol Bromwasserstoff pro Liter enthielten, angestellt. Durch die Reaktion entsteht ja Bromwasserstoff, und es lässt sich voraussehen, dass diese Substanz den Reaktionsverlauf beeinflussen kann: 1. durch katalytische Wirkung, insbesondere der Wasserstoffionen, 2. durch Änderung des Dissociationsgrades der Phenylsulfonessigsäure, 3. durch Änderung des molekularen Zustandes des in der Lösung befindlichen Broms. Die Untersuchungen Roloffs[1]) und Jakowkins[2]) haben es ja festgestellt, dass „freies" Brom, das sich in einer Lösung befindet, die zugleich Bromionen enthält, teils als Tribromionen Br_3, teils als Molekeln Br_2 vorkommt. Bezeichnen wir mit C die Totalkonzentration des titrierbaren Broms, als Anzahl Mole der Grösse Br_2 pro Liter angegeben, mit C_{HBr} die Konzentration des Bromwasserstoffs (der Wasserstoffionen), mit $[Br]$, $[Br_2]$, $[Br_3]$ die Konzentrationen der entsprechenden Molekel-, bezw. Ionengattungen, und nehmen wir ferner an, die beiden Elektrolyte HBr und HBr_3 seien vollständig elektrolytisch gespalten, so können wir die folgenden Gleichungen ansetzen:

$$C = [Br_2] + [Br_3],$$
$$C_{HBr} = [Br] + [Br_3],$$
$$[Br] \times [Br_2] = k[Br_3],$$

wo k gleich 0·061 gesetzt werden kann[3]). Hieraus erhalten wir:

$$[Br_2] = \frac{kC}{C_{HBr} + k - [Br_3]}$$

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 341 (1894). [2]) Diese Zeitschr. **20**, 19 (1896).

[3]) Für die Reaktion $KBr_3 \rightleftarrows KBr + Br_2$ findet Jakowkin bei 25·0° $k = 0{\cdot}06314$, bei 36·5° $k = 0{\cdot}06884$. Nehmen wir an, alle bei der Reaktion beteiligten Elektrolyte seien vollständig gespalten, d. i. dass die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $KBr_3 \rightleftarrows KBr + Br_2$ der der Reaktion $HBr \rightleftarrows HBr_3 + Br_2$ gleichkommt, und wird für die Temperatur linear extrapoliert, erhalten wir bei 20·0° $k = 0{\cdot}061$. Da es sich hier zunächst nur um die Grössenordnung von k handelt, ist dieser Wert als hinreichend sicher anzusehen.

und: $$[Br_3] = \frac{C_{HBr}\, C}{C_{HBr} + k + [Br_2]}.$$

Werden in den beiden letzten Gleichungen $[Br_2]$ und $[Br_3]$ gegen $C_{HBr} + k$ vernachlässigt, erhalten wir:

$$[Br_2] = \frac{kC}{C_{HBr} + k} \quad \text{und} \quad [Br_3] = \frac{C_{HBr}\, C}{C_{HBr} + k}.$$

Für $C_{HBr} = {}^1/_2$, $k = 0{\cdot}061$ geben die beiden letzten Formeln die Werte von $[Br_2]$ und $[Br_3]$ hinlänglich genau, wenigstens wenn $C \lesssim 0{\cdot}025$. Durch Zusatz von so viel Bromwasserstoff, dass seine Konzentration sich während der Reaktion nicht merkbar ändert, wird also die Konzentration des „aktiven" Broms der gesamten Bromkonzentration proportional, sei es, dass die Brommolekeln oder die Tribromionen an der Reaktion beteiligt sind. Durch dasselbe Mittel werden auch die oben unter 1. und 2. erwähnten Wirkungen der Bromwasserstoffsäure während der ganzen Reaktion konstant.

Nachdem es durch Vorversuche festgestellt worden war, dass jedes Mol der Phenylsulfonessigsäure genau zwei Mole Brom verbraucht, wurden die Versuchsserien im allgemeinen folgendermassen ausgeführt: Eine titrierte Lösung von Phenylsulfonessigsäure („Lösung a") wurde im Thermostaten auf die Versuchstemperatur (20·0°) gebracht. Unterdessen wurde eine Lösung von Brom in normaler Bromwasserstoffsäure („Lösung b") in folgender Weise bereitet: Eine willkürliche Menge Brom wurde in einem kleinen, durch eingeschliffenen Stöpsel verschlossenen Röhrchen genau abgewogen, dann wurde die Menge Bromwasserstofflösung, die nach Berechnung erforderlich war, um mit dem abgewogenen Brom eine Lösung gewünschter Konzentration zu geben, aus einer Bürette in eine trockene Stöpselflasche abgemessen, wonach das Wägeröhrchen in die Flasche gebracht und das Brom durch Schütteln gelöst wurde. Nachdem die Lösung im Thermostaten auf die Versuchstemperatur gebracht war, wurde ihr Bromgehalt durch Titration genau ermittelt, eventuell korrigiert, wenn er um mehr als 0·5 % von dem gewünschten Wert abwich[1]). Die Bromlösung wurde für jeden Versuch neu bereitet. In das im Thermostaten befestigte Rohr A des oben beschriebenen Apparats wurden jetzt 25 ccm der Lösung a gebracht und mittels einer schnelllaufenden Pipette (16 Sekunden Ausflusszeit) 25 ccm der Lösung b darin eingeführt. Hierbei wurde die Spitze der Pipette in die Flüssig-

[1]) Nur in Tabelle 3 ist die Diskrepanz durch einen zu spät observierten Fehler bei der Titration etwas grösser geworden. Der in dieser Tabelle angegebene A_1-Wert ist daher durch graphische Extrapolation erhalten. Der Fehler mag höchstens 1·5% betragen.

keit getaucht und in derselben während des Ausflusses umhergeführt, um somit die Mischung beider Lösungen zu beschleunigen, welche zum Schluss mittels eines aus einem dicken Glasstabe gebogenen Rührers vervollständigt wurde. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass bei diesem Verfahren nur einige Promille des Bromgehaltes durch Verdampfen verloren gehen. Nach beendigter Mischung wurde das Rohr *A* sofort durch das Rohr *B* und den Gummischlauch verschlossen. Zu passenden Zeiten wurden dann mittels der Pipette *F* in oben beschriebener Weise Proben herausgenommen und in Jodkaliumlösung fliessen gelassen, wobei wiederum zur Vermeidung von Verlust die Spitze der Pipette in die Lösung gesteckt und die Pipette nach dem Auslaufen behutsam ausgeblasen wurde, um auch den in derselben zurückgebliebenen Bromdampf in die Jodkaliumlösung zu bringen. Das freigewordene Jod wurde dann sofort mit Natriumhyposulfitlösung titriert[1]). Als Anfangspunkt des Reaktionsverlaufes wurde ein Zeitpunkt 8 Sekunden nach demjenigen notiert, um welchen man den ersten Tropfen der Bromlösung zur Lösung der Phenylsulfonessigsäure fliessen liess (die Ausflusszeit der beim Vermischen der Lösungen benutzten Pipette betrug 16 Sekunden); und in ähnlicher Weise wurde beim Notieren der Zeit für jede Probe auf die Ausflusszeit (6 Sek.) der Pipette *F* Rücksicht genommen. Die beim Titrieren benutzten Natriumhyposulfitlösungen wurden gegen eine solche eingestellt, von welcher 1 Liter etwa 0·025 Mol Br_2 entsprach, und dessen Titer mindestens einmal wöchentlich mittels reinen, geschmolzenen Jods bestimmt wurde und für die Zwischenzeiten interpoliert. Der Gehalt der Säurelösungen wurde durch Titration mit $^1/_{10}$-normaler *NaOH* unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator bestimmt. Alle Gefässe, die zur Aufnahme der Bromlösungen dienen sollten, wurden zuerst mit Wasserdampf ausgeblasen, dann längere Zeit mit Bromwasser behandelt. Die benutzten Büretten und Pipetten waren genau kalibriert.

Bei den in den Tabellen 6—9 angeführten Versuchen war es wegen der geringen Löslichkeit der Phenylsulfonessigsäure (die bei 20° gesättigte Lösung ist etwa $^1/_5$-normal) nicht möglich, gleiche Volumina der Lösungen a und b zu nehmen, sondern es wurden 40 ccm von a und 10 ccm von b gemischt. Die Bromlösung (b) wurde daher mittels 2·5-norm. Bromwasserstoffsäure bereitet, wodurch das Reaktionsgemisch in Bezug auf *HBr* $^1/_2$-normal wurde. Als bei diesen Versuchen Proben

[1]) Auch Jod wirkt, wie unten näher besprochen werden soll, auf Phenylsulfonessigsäure ein. Wenn indes Jodkalium im Überschuss (etwa 5 Mole *KJ* auf 1 Mol J_2) vorhanden ist, verläuft diese Reaktion so langsam, dass sie hier nicht störend wirkt.

jede Minute genommen wurden, war es nicht möglich, alle Titrationen zugleich auszuführen; daher wurden die Proben in numerierte Bechergläser abpipettiert, welche Jodkaliumlösung von solchem Gehalt enthielten, dass auf ein Mol freigewordenes Jod 10 bis 20 Mole Jodkalium kamen. Besondere Versuche zeigten, dass solche Lösungen ihren Titer im Verlauf einer Stunde nicht änderten, eine Zeit, die zum Abschluss einer Versuchsserie mehr als hinlänglich war.

Um eine eventuelle Wirkung des Lichtes auf den Reaktionsverlauf auszuschliessen, wurde der Apparat in eine Hülle von schwarzem Papier eingeschlossen, deren oberer Teil nur beim Probenehmen gehoben wurde.

Versuchsergebnisse.

In den folgenden Tabellen bezeichnet t die Zeit, in Minuten angegeben, A_1 und A_2 die Anfangskonzentrationen des Broms, bezw. der Phenylsulfonessigsäure (zur Zeit $t = 0$), C_1 die Konzentration des Broms zur Zeit t, C die Zahl Mole Br_2, welche 1 Liter der zur Titration benutzten Hyposulfitlösung entspricht, T die Zahl Kubikzentimeter der Hyposulfitlösung, die bei jeder Titration verbraucht wurde. Es ist somit immer $C_1 = \frac{C}{2{\cdot}04}\,T$. Die Konzentrationen der Bromlösungen sind immer als Mole Br_2 pro Liter angegeben (d. i. Anzahl g titrierbaren Broms pro Liter durch 159·9 dividiert). Bei sämtlichen Versuchen war, wie schon erwähnt, die Konzentration der Bromwasserstoffsäure $^1/_2$ Mol im Liter und die Temperatur + 20·0°.

In den Tabellen 1—3 sind ausserdem die Werte der Funktionen $\frac{1}{t}\ln\frac{A_1}{C_1}$, $\frac{1}{t}\frac{A_1-C_1}{A_1\,C_1}$ und $\frac{1}{t}\frac{A_1^{\,2}-C_1^{\,2}}{A_1^{\,2}C_1^{\,2}}$ angegeben, welche, da die reagierenden Substanzen hier in nahezu reaktionsäquivalenten Mengen zugegen sind, konstant sein sollen, je nachdem die Reaktion erster, zweiter oder dritter Ordnung ist. Bei der Berechnung dieser Funktionen habe ich als Anfangskonzentration des Broms (A_1) seine Konzentration im Momente der Mischung genommen, durch Titration unmittelbar vor der Mischung bestimmt. In der Tabelle 4, wo es aus unten zu besprechenden Gründen ganz besonders wichtig war, die Endkonzentration ($C_\infty = A_1 - 2A_2$) des Broms genau zu kennen, ist dieselbe durch direkte Titration nach Ablauf der Reaktion bestimmt worden.

Die Bedeutung der unter $\frac{1}{t}\frac{\sqrt{A_1}-\sqrt{C_1}}{\sqrt{A_1\,C_1}}$ angeführten Zahlen wird später besprochen werden.'

Bei jeder Tabelle ist ferner der Zeitpunkt, wo ein Niederschlag von $CHBr_2SO_2C_6H_5$ zuerst beobachtet wurde, angegeben.

Tabelle 1.

$A_1 = 0{\cdot}0503.$ $A_2 = 0{\cdot}0250.$ $C = 0{\cdot}01037.$

Niederschlag nach 12 Minuten.

Nr.	t	T	$10^4\, C_1$	$10^4 \frac{1}{t} \ln \frac{A_1}{C_1}$	$10^3 \frac{1}{t} \frac{A_1 - C_1}{A_1\, C_1}$	$\frac{1}{t} \frac{A_1^2 - C_1^2}{A_1^2\, C_1^2}$	$10^4 \frac{1}{t} \frac{\sqrt{A_1} - \sqrt{C_1}}{\sqrt{A_1\, C_1}}$
0	0	—	503·0	—	—	—	—
1	5	8·89	451·9	214	450	18·9	491
2	10	8·07	410·2	204	450	19·9	479
3	15	7·29	370·6	204	474	21·7	491
4	20	6·52	331·4	209	515	25·8	517
5	25	5·88	298·9	208	543	29·0	530
6	30	5·36	272·5	204	561	31·7	533
7	35	4·76	242·0	209	613	37·5	563
8	45	3·93	199·8	205	671	46·9	581
9	55	3·33	169·3	198	713	56·3	587
10	70	2·67	135·7	187	769	71·9	589
11	90	2·00	101·7	178	872	103·1	607
12	110	1·64	83·4	163	910	127·2	590
13	150	1·19	60·5	141	969	179·5	560

Tabelle 2.

$A_1 = 0{\cdot}02502.$ $A_2 = 0{\cdot}01250.$ $C = 0{\cdot}005182.$

Niederschlag nach 25 Minuten.

0	0	—	250·2	—	—	—	—
1	5	9·04	229·6	172	716	59·8	554
2	10	8·49	215·7	149	640	55·3	487
3	15	7·91	200·9	146	653	58·6	488
4	20	7·33	186·2	148	687	64·4	503
5	25	6·85	174·0	145	700	68·2	504
6	30	6·38	162·1	145	725	73·7	511
7	40	5·32	135·1	154	851	97·0	570
8	50	4·86	123·5	141	821	99·3	536
9	60	4·22	107·2	141	887	118·4	556
10	80	3·43	87·1	132	935	144·7	549
11	100	2·85	72·4	124	982	174·8	543
12	130	2·20	55·9	115	1069	234·0	543
13	190	1·55	39·4	97	1126	331·1	506

Tabelle 3.

$A_1 = 0{\cdot}0124.$ $A_2 = 0{\cdot}00625.$ $C = 0{\cdot}005164.$

Niederschlag nach 75 Minuten.

0	0	—	124	—	—	—	—
1	10	4·41	111·6	105·4	896	153	493
2	20	4·07	103·0	92·7	822	146	438
3	30	3·70	93,7	93·4	869	163	451
4	40	3·40	86·1	91·2	888	175	450
5	50	3·09	78·2	92·2	945	197	467
6	60	2·84	71·9	90·8	974	214	469
7	80	2·46	62·3	86·0	998	241	462
8	100	2·07	52·4	86·1	1102	299	484
9	130	1·70	43·0	81·5	1169	366	483
10	170	1,38	34·9	74·6	1211	445	468
11	290	0·85	21·5	60·4	1326	724	434
12	410	0·62	15·7	50·4	1357	974	397

Tabelle 4.

$A_1 = 0.0202$. $A_2 = 0.00522$. $C = 0.004015$.

Niederschlag nach 60 Minuten.

Nr.	t	T	$10^4\ C_1$	$10^4\ \frac{K'}{4}$	$10^4\ \frac{K''}{2\sqrt{2}}$
0	0	—	202·0	—	—
1	7	9·76	192·1	502	363
2	11	9·49	186·8	507	361
3	15	9·25	182·1	510	358
4	30	8·46	166·5	512	350
5	60	7·13	140·3	577	367
6	97	6·16	121·2	622	360
7	115	5·89	115·9	627	346
8	140	5·60	110·2	642	331
9	175	5·35	105·3	652	306
10	235	5·12	100·8	680	269
11	∞	4·96	97·6	—	—

Aus den Tabellen 1—3 geht zunächst hervor, dass der Reaktionsverlauf durch keine der für Reaktionen erster, zweiter oder dritter Ordnung geltenden Formeln sich beschreiben lässt, indem keine der Funktionen $\frac{1}{t} \ln \frac{A_1}{C_1}$, $\frac{1}{t} \frac{A_1 - C_1}{A_1 C_1}$, $\frac{1}{t} \frac{A_1^2 - C_1^2}{A_1^2 C_1^2}$ konstant ist. Die beiden letzten variieren schnell, die erste ist zwar in jeder Serie angenähert konstant, wenigstens während des ersten Teiles der Reaktion, die Werte aber, welche sie in den verschiedenen Serien annimmt, sind unter sich sehr verschieden, indem sie $\sqrt{A_1}$ angenähert proportional sind. Selbstverständlich wäre es voreilig, schon hieraus schliessen zu wollen, dass die Reaktion keine einfach uni-, bi- oder trimolekulare sei. Besonders im vorliegenden Falle, wo schon im Anfang des Reaktionsverlaufes ein starker und fein verteilter Niederschlag entsteht, liegt es nahe, anzunehmen, dass gerade dieser Umstand, der Erfahrung von anderen ähnlichen Fällen gemäss, Störungen bewirken könne, die hinlänglich gross seien, um die Abweichungen von dem normalen Reaktionsverlauf erklären zu können. Es verdient aber hervorgehoben zu werden, erstens dass das Auftreten des Niederschlages keine erhebliche Störung, insbesondere keine Beschleunigung des Verlaufes zu bewirken scheint, was besonders aus einer graphischen Darstellung ersichtlich wird, zweitens dass auch, wenn der Niederschlag erst nach längerer Zeit auftritt (Tabelle 3), die oben genannten Funktionen ebenso schnell und in gleicher Weise variieren, als z. B. in Tabelle 1, wo der Niederschlag schon nach 12 Minuten entsteht.

Bei solcher Sachlage scheint es jedenfalls geboten, von den Methoden Gebrauch zu machen, welche schon wiederholt die Bestimmung

der „Zahl beteiligter Molekeln" ermöglichten, auch wenn Störungen im normalen Verlauf einer Reaktion die Berechnung einer „Geschwindigkeitskonstante" nicht gestatteten. In erster Hand bietet sich dann die Formel von Noyes[1]) dar:

$$n = 1 + \frac{\log t' - \log t''}{\log A_1'' - \log A_1'},$$

wo n die Zahl reagierender Molekeln ist und t', t'' bekanntlich so gewählt sein sollen, dass, wenn in zwei verschiedenen Versuchsserien die Anfangskonzentrationen A_1', A_1'' sind, die Konzentrationen nach Verlauf t', bezw. t'' Minuten C_1', bezw. C_1'', die Gleichung:

$$\frac{C_1'}{A_1'} = \frac{C_1''}{A_1''} = m,$$

wo m ein Bruch, erfüllt ist. Die nachstehende Tabelle giebt die Werte von n, welche nach dieser Formel für drei verschiedene m-Werte berechnet worden sind. Die bei der Berechnung benutzten t-Werte sind durch graphische Interpolation bestimmt.

Tabelle 5.

Tab.	A_1'	A_1''	$m = {}^9/_{10}$			$m = {}^1/_2$			$m = {}^1/_3$		
			t'	t''	n	t'	t''	n	t'	t''	n
1 und 2	0·0503	0·0250	4·88	6·6	1·43	33·0	49·0	1·57	55·5	83·9	1·59
1 und 3	0·0503	0·0124	4·88	10·0	1·51	33·0	79·0	1·62	55,5	139·0	1·66
2 und 3	0·0250	0·0124	6·6	10·0	1·59	49·0	79·0	1·68	83·9	139·0	1·72
				Mittel	1·51		Mittel	1·62		Mittel	1·66

Wie ersichtlich, ist am Anfang der Reaktion $n = {}^3/_2$ [2]); der Wert steigt langsam, aber stetig mit wachsender Verdünnung. Die erhaltenen n-Werte deuten darauf hin, dass der Verlauf einer der Differentialgleichungen:

$$-\frac{dC_1}{dt} = K' C_2 \sqrt{C_1} \qquad (4)$$

oder:

$$-\frac{dC_1}{dt} = K'' C_1 \sqrt{C_2} \qquad (5)$$

folgt.

Unter der Voraussetzung, dass die Reaktion eine einfache sei, dass man also setzen kann:

$A_1 - C_1 = 2(A_2 - C_2)$, mithin $C_2 = {}^1/_2 [C_1 - (A_1 - 2A_2)]$.

gehen die Gleichungen (4) und (5) in die folgenden über:

[1]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, S. 107.

[2]) Hiermit stimmt der schon früher bemerkte Umstand überein, dass $\frac{1}{t} \ln \frac{A_1}{C_1}$ der Quadratwurzel aus der Anfangskonzentration angenähert proportional ist.

$$-\frac{dC_1}{dt} = \frac{K'}{2}(C_1 - C_\infty)\sqrt{C_1} \qquad (4')$$

$$-\frac{dC_1}{dt} = \frac{K''}{\sqrt{2}} C_1 \sqrt{C_1 - C_\infty}, \qquad (5')$$

wo $C_\infty = A_1 - 2A_2$.

Bei Integration erhalten wir, da für $t = 0$ $C_1 = A_1$ ist, aus (4'):

$$K' = \frac{1}{t}\frac{2}{\sqrt{C_\infty}} \ln \frac{(\sqrt{A_1} - \sqrt{C_\infty})(\sqrt{C_1} + \sqrt{C_\infty})}{(\sqrt{A_1} + \sqrt{C_\infty})(\sqrt{C_1} - \sqrt{C_\infty})} \qquad (6)$$

aus (5'): $$K'' = \frac{1}{t}\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{C_\infty}}\left[\text{arc tg}\sqrt{\frac{A_1}{C_\infty} - 1} - \text{arc tg}\sqrt{\frac{C_1}{C_\infty} - 1}\right]. \qquad (7)$$

Wenn $A_1 = 2A_2$, gehen (6) und (7) über in:

$$K' = \frac{4}{t}\frac{\sqrt{A_1} - \sqrt{C_1}}{\sqrt{A_1 C_1}} \qquad (6')$$

$$K'' = \frac{2\sqrt{2}}{t}\frac{\sqrt{A_1} - \sqrt{C_1}}{\sqrt{A_1 C_1}}. \qquad (7')$$

In den Tabellen 1—3 sind in der letzten Reihe die Werte von $\frac{1}{t}\frac{\sqrt{A_1} - \sqrt{C_1}}{\sqrt{A_1 C_1}}$ enthalten, und in Tabelle 4 die nach den Formeln (6) und (7) berechneten Werte von $\frac{K'}{4}$ und $\frac{K''}{2\sqrt{2}}$. (Die Faktoren $^1/_4$ und $\frac{1}{2\sqrt{2}}$ sind eingeführt worden, um überall vergleichbare Werte zu bekommen.) Wie aus den Tabellen ersichtlich, kann auch nicht hier von einer „Konstante" die Rede sein. Die Werte von $\frac{K''}{2\sqrt{2}}$ in der Tabelle 4 variieren zwar nur wenig, sie stimmen aber mit den Werten von $\frac{1}{t}\frac{\sqrt{A_1} - \sqrt{C_1}}{\sqrt{A_1 C_1}}$ gar nicht überein. Dagegen ist es bemerkenswert, dass die Werte sowohl von $\frac{K'}{4}$ als auch von $\frac{1}{t}\frac{\sqrt{A_1} - \sqrt{C_1}}{\sqrt{A_1 C_1}}$ in allen Serien in derselben Weise variieren, indem sie von einem gemeinsamen Anfangswert (etwa 0·05) ansteigen. Es ist jedenfalls unstreitig, dass die Gleichung (6), bezw. (6') besser als irgend eine der anderen bisher versuchten dem Verlaufe entspricht. Doch sind die Abweichungen auch hier viel zu bedeutend, um durch Beobachtungsfehler oder durch die störende Wirkung des entstehenden Niederschlages erklärt werden zu können; und der Umstand, dass sie immer in bestimmter Richtung gehen, zeigt unzweideutig darauf hin, dass sie in irgend einer Komplikation des Reaktionsverlaufes ihren Grund haben müssen.

In der That hat R. Otto[1]) gute Gründe für die Auffassung angeführt, dass es sich hier um einen Fall mehrerer superponierten Reaktionen mit Geschwindigkeitskoëffizienten derselben Grössenordnung („Reaktion mit Folgewirkungen" nach Ostwald) handele. Er fand, dass wenn eine wässerige Lösung von Phenylsulfonessigsäure mit der äquimolekularen Menge Brom versetzt wurde und, nachdem alles Brom verbraucht, der entstandene Niederschlag von Dibrommethylphenylsulfon abfiltriert wurde, das Filtrat sich beim Kochen unter Abscheidung von Monobrommethylphenylsulfon und Entwickelung von Kohlendioxyd trübte, was sich am einfachsten durch die Annahme erklären lässt, das primäre Produkt der Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäure sei die monobromsubstituierte Säure $HOCOCHBrSO_2C_6H_5$, welche bei fortgesetzter Einwirkung allmählich in $HOCOCBr_2SO_2C_6H_5$ übergehe, welche Säure aber momentan in CO_2 und $CHBr_2SO_2C_6H_5$ zerfalle. Ich habe die Versuche Ottos wiederholt und seine Angaben in allen Teilen bestätigt gefunden. Es scheint sogar, als wäre die Säure $HOCOCHBrSO_2C_6H_5$ bei Zimmertemperatur recht beständig, indem eine Lösung derselben (die ausserdem noch HBr und $HOCOCH_2SO_2C_6H_5$ enthielt) bei 10—15° erst nach Verlauf einiger Wochen kleine Krystalle von Monobrommethylphenylsulfon absetzte, auch wenn diese Substanz zugesetzt wurde, um Übersättigung möglichst zu verhindern. Dagegen ist es mir nicht gelungen, diese Säure in Substanz zu isolieren.

Es scheint somit geboten, die Gleichungen abzuleiten, welchen die Reaktion folgen muss, wenn die Voraussetzung richtig ist, dass der Vorgang wesentlich zwei successive Substitutionen, nach den Formeln (1)—(3) verlaufend, sei, und zuzusehen, in wieweit dieselben besser als die früher geprüften im stande sind, die Versuchsergebnisse wiederzugeben. Wir können hierbei denselben Weg einschlagen, der von Ostwald[2]) angezeigt, von Knoblauch[3]) schon einmal betreten worden ist. Zu dem Zwecke führen wir neben den früher benutzten A_1, C_1, A_2, t die folgenden Bezeichnungen ein:

C_2 . . . Konzentration der Säure $HOCOCH_2SO_2C_6H_5$ zur Zeit t,
C_3 . . . „ „ „ $HOCOCHBrSO_2C_6H_5$ „ „ „
C_4 . . . „ „ „ $HOCOCBr_2SO_2C_6H_5$[4]) „ „ „

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **40**, 540—547 (1889).
[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie **2**², 278 ff. [3]) Loc. cit.
[4]) Ob diese Säure wirklich existenzfähig ist oder nicht, ist, wie man sich leicht überzeugt, für die Gültigkeit der zu entwickelnden Gleichungen von keinem Belang. Das schnelle Auftreten des Niederschlags scheint indes dafür zu sprechen, dass sie momentan zerfällt.

k_{12} . . . Geschwindigkeitskoëffizient der Reaktion (1) Seite 561
k_{13} . . . „ „ „ (2) „ 561.

Wir haben dann:

$$A_1 - C_1 = C_3 + 2C_4$$
$$A_2 - C_2 = C_3 + C_4,$$

woraus:
$$C_3 = C_1 - 2C_2 - (A_1 - 2A_2). \qquad (8)$$

Es ist ferner wahrscheinlich, dass wir in den beiden Reaktionen (1) und (2) die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkte von der Konzentration der reagierenden Säure und der Quadratwurzel aus der Bromkonzentration proportional setzen können. Denn schon in der ersten Stufe der Reaktion, wo nur zwei reagierende Substanzen in merkbaren Mengen zugegen sind, und wir demnach unbedenklich die Formel von Noyes benutzen können, giebt ja dieselbe den Wert $n = 3/2$. Dies könnte indes auch dahin gedeutet werden, dass die Geschwindigkeit dem Produkte von der Bromkonzentration und der Quadratwurzel aus der Konzentration der Säure proportional sei. Es wird aber unten gezeigt werden, dass diese Annahme ausgeschlossen ist. — Wir setzen also:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_{12}C_2\sqrt{C_1} + k_{13}C_3\sqrt{C_1}, \qquad (9)$$

$$-\frac{dC_2}{dt} = k_{12}C_2\sqrt{C_1}, \qquad (10)$$

und erhalten durch Division:

$$\frac{dC_1}{dt} : \frac{dC_2}{dt} = 1 + \frac{k_{13}}{k_{12}}\frac{C_3}{C_2},$$

oder wenn der Wert von C_3 aus (8) eingeführt und $\frac{k_{13}}{k_{12}} = k$ gesetzt wird:

$$\frac{dC_1}{dt} : \frac{dC_2}{dt} = 1 - 2k + k\frac{C_1 - (A_1 - 2A_2)}{C_2}.$$

Durch Integration unter Berücksichtigung dass, wenn $t = 0$, $C_1 = A_1$ und $C_2 = A_2$ ist, ergiebt sich:

$$C_1 = \frac{C_2}{1-k}\left[\left(\frac{A_2}{C_2}\right)^{1-k} + 1 - 2k\right] + A_1 - 2A_2. \qquad (11)$$

Aus (10) erhalten wir ferner:

$$\ln C_2 = \ln A_2 - k_{12}\int_0^t \sqrt{C_1}\,dt. \qquad (12)$$

Eine Prüfung dieser Gleichungen setzt die Kenntnis der beiden

Konstanten k_{12} und k_{13} voraus. Dieselben können in folgender Weise bestimmt werden:

Zu Anfang der Reaktion ist C_3 sehr klein und kann daher in Gleichung (9) vernachlässigt werden, wodurch die Gleichung die Form annimmt:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_{12} C_2 \sqrt{C_1}.$$

Ferner ist anfangs mit grosser Annäherung $A_1 - C_1 = A_2 - C_2$ also:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_{12}[C_1 - (A_1 - A_2)]\sqrt{C_1},$$

und folglich durch Integration unter der Bedingung, dass wenn $t = 0$, $C_1 = A_1$ ist:

$$k_{12} = \frac{1}{t} \frac{1}{\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2}} \ln \frac{(\sqrt{A_1} - \sqrt{A_1 - A_2})(\sqrt{C_1} + \sqrt{A_1 - A_2})}{(\sqrt{A_1} + \sqrt{A_1 - A_2})(\sqrt{C_1} - \sqrt{A_1 - A_2})}. \quad (13)$$

Zum Schluss ist dagegen C_2 nahe gleich Null und kann daher gegen C_1 und C_3 vernachlässigt werden. Die Gleichung (9) nimmt dann die Gestalt an:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_{13} C_3 \sqrt{C_1},$$

und weil man nun mit grosser Annäherung setzen kann:

$$C_3 = C_1 - (A_1 - 2A_2) = C_1 - C_\infty,$$

so folgt:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_{13}(C_1 - C_\infty)\sqrt{C_1}.$$

Diese Gleichung giebt bei Integration unter der Bedingung, dass für $t = t_0$, $C_1 = {}_0C_1$:

$$k_{13} = \frac{1}{t - t_0} \frac{1}{\sqrt{C_\infty}} \ln \frac{(\sqrt{{}_0C_1} - \sqrt{C_\infty})(\sqrt{C_1} + \sqrt{C_\infty})}{(\sqrt{{}_0C_1} + \sqrt{C_\infty})(\sqrt{C_1} - \sqrt{C_\infty})}. \quad (14)$$

Beim Gebrauch dieser Gleichung ist offenbar t_0 so zu wählen, dass die Bedingung $C_2 = 0$ hinreichend genau erfüllt ist.

Die folgende Zusammenstellung giebt die nach Formel (13) aus den Tabellen 1, 2 und 4 berechneten k_{12}-Werte wieder. Die Tabelle 3 ist nicht benutzt worden, weil darin A_1 etwas unsicher ist.

	k_{12}		k_{12}		k_{12}
Tabelle 1 Nr. 1	0·210	Tabelle 2 Nr. 1	(0·234)	Tabelle 4 Nr. 1	0·213
„ „ „ 2	0·218	„ „ „ 2	0·214	„ „ „ 2	0·222
„ „ „ 3	(0·244)	„ „ „ 3	0·225	„ „ „ 4	(0·233)
„ „ „ 4	(0·291)	„ „ „ 4	(0·245)		

Wie ersichtlich, sind die Werte von k_{12} anfangs konstant, zeigen aber bald ein schnelles Anwachsen, wie dies auch zu erwarten war. Der Mittelwert der nicht eingeklammerten Zahlen ist[1]):

$$k_{12} = 0{\cdot}217.$$

Wenn man dagegen annehmen wollte, die Reaktionsgeschwindigkeit sei dem Produkte von der Bromkonzentration und der Quadratwurzel aus der Konzentration der Säure proportional, wäre zu Anfang:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_{12}' C_1 \sqrt{C_1 - (A_1 - A_2)}\,.$$

Woraus bei Integration ($t = 0,\ C_1 = A_1$):

$$k_{12}' = \frac{1}{t}\,\frac{2}{\sqrt{A_1 - A_2}}\left(\operatorname{arc\,tg}\sqrt{\frac{A_1}{A_1 - A_2} - 1} - \operatorname{arc\,tg}\sqrt{\frac{C_1}{A_1 - A_2} - 1}\right).$$

Diese Formel giebt folgende Werte:

	k_{12}'		k_{12}'		k_{12}'
Tabelle 1 Nr. 1	0·143	Tabelle 2 Nr. 1	0·161	Tabelle 4 Nr. 1	0·105
„ „ „ 2	0·144	„ „ „ 2	0·144	„ „ „ 2	0·107
„ „ „ 3	0·154	„ „ „ 3	0·148	„ „ „ 3	0·108

Die aus den Tabellen 1 und 2 berechneten Werte von k_{12}' sind selbstverständlich in demselben Grade konstant wie die entsprechenden Werte von k_{12}. Dagegen zeigen die aus der Tabelle 4 berechneten k_{12}'-Werte, obgleich unter sich gut übereinstimmend, so grosse Abweichung von den aus den Tabellen 1 und 2 erhaltenen, dass die zur Berechnung benutzte Formel, mithin auch die Voraussetzung, auf welcher sie begründet wurde, fehlerhaft sein muss.

Um k_{13} nach der Gleichung (14) zu berechnen, habe ich nur die Tabelle 4 benutzt, weil die Voraussetzungen, unter welchen die erwähnte Gleichung abgeleitet worden ist, nur in dieser Serie sicher erfüllt sind, und weil C_∞ hier viel genauer als in den übrigen Serien bestimmt ist. Das Ergebnis der Berechnung ist:

$t_0 = 115,\quad {}_0C_1 = 0{\cdot}01159.$

Nr.	t	$10^4\,C_1$	k_{13}
8	140	110·2	0·140
9	175	105·3	0·139
10	235	100·8	0·141

Mittel: $k_{13} = 0{\cdot}140.$

[1]) Der Wert Tabelle 2 Nr. 1 ist offenbar durch einen groben Beobachtungsfehler entstellt. Übrigens ist die Wahl der mitzunehmenden Werte bis zu einem gewissen Grade willkürlich, weil das Anwachsen von k_{12} wegen der Schnelligkeit des Vorgangs schon früh beginnt.

Somit ist $k = \frac{k_{13}}{k_{12}} = 0{\cdot}645$, nähert sich also dem Werte $^1/_2$, ein Umstand, der die Erklärung liefert, warum die Gleichung (6) im stande ist, den Verlauf angenähert zu beschreiben. Denn wird in (9) $\frac{k_{13}}{k_{12}} = {}^1/_2$ gesetzt und der Wert von C_3 eingeführt, so nimmt die Gleichung die Gestalt an:

$$-\frac{dC_1}{dt} = \frac{k_{12}}{2}[C_1 - (A_1 - 2A_2)]\sqrt{C_1},$$

welche mit (4′) identisch ist und bei Integration (6) liefert.

Nachdem die Konstanten k_{12} und k_{13} bestimmt worden, bleibt übrig zu untersuchen, inwiefern die Gleichungen (11) und (12) im stande sind, die Versuchsergebnisse wiederzugeben. Die Prüfung ist in der Weise auszuführen, dass man mittels (12) den Wert von C_2 berechnet, indem man den Wert des Integrales $\int_0^t \sqrt{C_1}\,dt$ graphisch ermittelt. Die somit erhaltenen C_2-Werte werden in (11) eingesetzt, und die nach dieser Gleichung berechneten Werte von C_1 müssen dann, wenn die Voraussetzung wahr ist, unter welcher die Gleichungen abgeleitet worden sind, mit den beobachteten übereinstimmen. In welchem Masse dies der Fall ist, zeigen die folgenden Tabellen.

Tabelle 1a.

t	$10^4\,C_1$ (beob.)	$10^4\,C_1$ (ber.)	$\int_0^t \sqrt{C_1}\,dt$	$10^4\,C_2$
0	503·0	—	—	250·0
5	451·9	446	1·093	197·2
10	410·2	397	2·131	157·4
15	370·6	354	3·117	127·1
20	331·4	318	4·052	103·8
25	298·9	286	4·941	85·6
30	272·5	258	5·784	71·3
35	242·0	234	6·585	59·9
45	199·8	195	8·073	43·4
55	169·3	165	9·436	32·3
70	135·7	131	11·283	21·6
90	101·7	99	13·448	13·5
110	83·4	78	15·368	8·90
150	60·5	51	18·733	4·29

Tabelle 2a.

0	250·2	—	—	125·0
5	229·6	230	0·776	105·6
10	215·7	211	1·524	89·8
15	200·9	195	2·247	76·8
20	186·2	180	2·943	66·0
25	174·0	163	3·615	55·0

t	$14^4\,C_1$ (beob.)	$10^4\,C_1$ (ber.)	$\int_0^t \sqrt{C_1}\,dt$	$10^4\,C_2$
30	162·1	154	4·264	49·6
40	135·1	132	5·490	38·0
50	123·5	115	6·635	29·6
60	107·2	101	7·708	23·4
80	87·1	79	9·678	15·3
100	72·4	63	11·456	10·4
130	55·9	46	13·854	6·19
190	39·4	27	17·945	2·55

Tabelle 4a.

0	202·0	—	—	52·20
7	192·1	190·6	0·982	41·55
11	186·8	185·3	1·532	37·15
15	182·1	180·4	2·075	33·28
30	166·5	163·3	4·055	21·65
60	140·3	142·1	7·762	9·69
97	121·2	121·9	11·974	3·88
115	115·9	116·4	13·933	2·54
140	110·2	110·8	16·589	1·43
175	105·3	105·7	20·218	0·649
235	100·8	101·2	26·296	0·174
∞	97·6	—	—	—

Wie ersichtlich ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch in der Tabelle 4a eine sehr gute, indem die Abweichungen die Beobachtungsfehler nicht überschreiten. In der Tabelle 1a ist die Übereinstimmung weniger gut, und in Tabelle 2a betragen die Abweichungen bei grosser Verdünnung über 20 %. Noch grössere Diskrepanzen zeigen sich, wenn man die Tabelle 3 in derselben Weise behandelt.

Man könnte geneigt sein, die Abweichungen durch fehlerhafte Bestimmung der Konstanten k_{12} und k_{13} erklären zu wollen. Es hat sich aber herausgestellt, dass die Ursache der Diskrepanzen anderswo steckt, und zwar in dem Umstande, dass die Gleichungen (11) und (12) nur als angenähert richtig anzusehen sind und bei grosser Verdünnung ihre Gültigkeit ganz verlieren, indem die Reaktionsgeschwindigkeit dann dem Produkte von den Konzentrationen der reagierenden Substanzen proportional wird.

Dass dem so ist, zeigen die folgenden Serien. Über die Ausführung der Messungen vergleiche S. 566. Als A_1 ist der Wert der Bromkonzentration genommen, der bei der ersten Titration etwa 4 Minuten nach der Mischung erhalten wurde.

Die Zeiten, welche in den Serien 6 — 8 nötig waren, um die Bromkonzentration auf $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ ihres Anfangswertes zu bringen, sind in Tabelle 10 gegeben.

Tabelle 6.

$A_2 = 0{\cdot}148.$ $C = 0{\cdot}00557.$

Kein Niederschlag.

Nr.	t	T	$10^4\, C_1$	$10^4 \frac{1}{t}(\sqrt{A_1}-\sqrt{C_1})$	$\frac{1}{t}\ln\frac{A_1}{C_1}$
0	0	4·67	127·6	—	—
1	1	3·97	108·5	88	0·162
2	2	3·26	89·1	93	0·180
3	3	2·67	73·0	92	0·186
4	4	2·20	60·1	89	0·188
5	5	1·70	46·5	90	0·202
6	6	1·38	37·7	86	0·203
7	7	1·09	29·8	83	0,208
8	8	0·83	22·7	82	0·216
9	9	0·68	18·6	78	0·217
10	10	0·50	13·7	76	0·224

Tabelle 7.

$A_2 = 0{\cdot}148.$ $C = 0{\cdot}002786.$

Kein Niederschlag.

0	0	3·21	43·8	—	—
1	1	2·53	34·6	74	0·238
2	2	1·99	27·2	70	0·239
3	3	1·61	22·0	64	0·230
4	4	1·24	16·9	63	0·238
5	5	1·00	13·7	59	0·233
6	6	0·72	9·8	58	0·249
7	7	0·62	8·5	53	0·235
8	8	0·46	6·3	51	0·243
9	9	0·36	4·9	49	0·243

Mittel 0·239

$$\frac{1}{A_2}\frac{1}{t}\ln\frac{A_1}{C_1} = 1{\cdot}61.$$

Tabelle 8.

$A_2 = 0{\cdot}148$ $C = 0{\cdot}001837.$

Kein Niederschlag.

0	0	2·51	22·6	—	—
1	1	1·98	17·8	53	0·237
2	2	1·56	14·1	50	0·238
3	3	1·25	11·3	47	0·232
4	4	0·99	8·9	44	0·233
5	5	0·76	6·8	43	0·239
6	6	0·59	5·3	41	0·241
7	7	0·45	4·1	39	0·245

Mittel 0·238

$$\frac{1}{A_2}\frac{1}{t}\ln\frac{A_1}{C_1} = 1{\cdot}61.$$

Tabelle 9.

$A_2 = 0.0972.$ $C = 0.002786.$

Kein Niederschlag.

Nr.	t	T	$10^4\, C_1$	$10^4 \frac{1}{t}(\sqrt{A_1}-\sqrt{C_1})$	$\frac{1}{t}\ln\frac{A_1}{C_1}$
0	0	3.82	52.2	—	—
1	2	2.79	38.1	53	0.157
2	4	2.07	28.3	48	0.153
3	6	1.50	20.5	45	0.156
4	8	1.02	13.9	44	0.165
5	10	0.78	10.7	40	0.159
6	12	0.55	7.5	37	0.161
7	14	0.38	5.2	35	0.165
					Mittel 0.159

$$\frac{1}{A_2}\frac{1}{t}\ln\frac{A_1}{C_1} = 1.64.$$

Tabelle 10.

	Tabelle 6	Tabelle 7	Tabelle 8
$C_1 = {}^1/_2 A_1$	nach 3.6 Min.	3.0 Min.	2.98 Min.
$C_1 = {}^1/_3 A_1$	„ 5.4	4.6	4.7
$C_1 = {}^1/_4 A_1$	„ 6.7	5.75	5.75

In den Serien 6—9 ist die Phenylsulfonessigsäure in so grossem Überschuss vorhanden, dass ihre Konzentration durch den Vorgang nicht merklich geändert wird, und dass wir in Gleichung (9) $k_{13} C_3 \sqrt{C_1}$ gegen $k_{12} C_2 \sqrt{C_1}$ vernachlässigen dürfen. Diese Gleichung geht somit über in:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_{12} C_2 \sqrt{C_1},$$

und da wir C_2 als konstant ($= A_2$) betrachten können, erhalten wir durch Integration ($t = 0$, $C_1 = A_1$):

$$\frac{2}{t}(\sqrt{A_1}-\sqrt{C_1}) = k_{12} A_2.$$

Es wäre demnach zu erwarten, dass die Funktion $\frac{1}{t}(\sqrt{A_1}-\sqrt{C_1})$ konstant sei. Die Tabellen 6—9 zeigen aber, dass dem nicht so ist. In der Tabelle 6, wo die Bromkonzentration am grössten und etwa die gleiche wie in Tabelle 3 ist, sind die Variationen nur klein, sie werden aber mit abnehmender Bromkonzentration immer grösser.

Dagegen zeigt sich die Funktion $\frac{1}{t}\frac{1}{A_2}\ln\frac{A_1}{C_1}$ in den Tabellen 7—9 angenähert konstant, während ihr Wert in Tabelle 6 mit abnehmendem

C_1 schnell ansteigt[1]). Dies deutet darauf hin, dass man bei kleinen Bromkonzentrationen setzen kann:

$$-\frac{dC_1}{dt} = kC_1C_2.$$

Wenn bei der Integration C_2 als eine Konstante ($= A_2$) behandelt wird, erhalten wir ($t = 0$, $C_1 = A_1$):

$$\frac{1}{A_2}\frac{1}{t}\ln\frac{A_1}{C_1} = k. \tag{15}$$

In der That zeigen die Tabellen 7 bis 9, dass der Vorgang in sehr verdünnten Lösungen bei grossem Überschuss an Phenylsulfonessigsäure erster Ordnung ist. Dasselbe geht aus der Tabelle 10 hervor, indem die zum Verschwinden gleicher relativen Mengen nötigen Zeiten in den Serien 7 und 8 gleich sind, was bekanntlich nur bei Reaktionen erster Ordnung der Fall ist. Daneben sei auf den beim ersten Anblick befremdenden Umstand hingewiesen, dass der Vorgang, wie aus der Tabelle 10 ersichtlich, bei grösserer Konzentration (Tab. 6) relativ langsamer verläuft als bei kleinerer (Tab. 7 und 8). Ein Versuch, diese Thatsache, die anfangs fast paradoxal erscheint, zu erklären, wird später erwähnt werden.

Dass aber die Gleichung (15) auch bei den kleinsten hier vorkommenden Konzentrationen nur als angenähert richtig anzusehen ist, geht daraus hervor, dass der Wert der Funktion $\frac{1}{t}\ln\frac{A_1}{C_1}$ stetig, obwohl langsam mit abnehmendem C_1 ansteigt, und zwar so, dass die Variationen in der Tabelle 9, wo die Bromkonzentration am grössten ist, ihre grössten Werte erreichen. Es leidet aber kaum einen Zweifel, dass die Gleichung (15) bei noch kleineren Konzentrationen als den hier vorkommenden dem thatsächlichen Verlaufe noch besser entsprechen würde; die kleinen Dimensionen des benutzten Apparates gestatteten es aber nicht, mit Lösungen, die weniger als etwa 0·0005 Mol/Liter enthalten, Messungen vorzunehmen.

Es wäre nun möglich, der Überschuss an Phenylsulfonessigsäure sei für die in den letzten Serien beobachteten einfacheren Verhältnisse

[1]) Wird aber in dieser Tabelle der C_1-Wert 0·00377 (Nr. 6) als A_1 genommen und die Funktion $\frac{1}{t}\ln\frac{A_1}{C_1}$ für die folgenden Nummern berechnet, erhalten wir:

	Nr. 7	8	9	10
$\frac{1}{t}\ln\frac{A_1}{C_1}$	0·236	0·254	0·236	0·254

somit ähnliche Werte wie in 7 und 8.

(Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Produkt der Konzentrationen der beteiligten Körper) massgebend. Um darzulegen, dass dem nicht so ist, sondern dass vielmehr nur die Kleinheit der Bromkonzentration die erwähnte Vereinfachung hervorruft, seien die folgenden Serien angeführt, in welchen Brom und Phenylsulfonessigsäure zu Anfang in äquimolekularen Mengen zugegen sind, die Anfangskonzentrationen des Broms den entsprechenden Werten in Tabelle 7 und 8 nahe gleich kommen.

Tabelle 11.

$A_1 = 0{\cdot}00407$. $A_2 = 0{\cdot}00409$. $C = 0{\cdot}002094$.

Nr.	t	T	$10^4\, C_1$
0	0	3·96	40·7
1	4	3·81	39·1
2	15	3·53	36·2
3	30	3·17	32·5
4	45	2·80	28·7
5	65	2·41	24·7
6	90	1·96	20·1
7	120	1·56	16·0
8	185	0·97	9·9
9	280	0·50	5·1

Tabelle 12.

$A_1 = 0{\cdot}00203$. $A_2 = 0{\cdot}00204$. $C = 0{\cdot}001041$.

Nr.	t	T	$10^4\, C_1$
0	0	3·98	20·3
1	5	3·87	19·8
2	20	3·66	18·7
3	50	3·21	16·4
4	80	2·90	14·8
5	140	2·27	11·6
6	170	1·98	10·1
7	230	1·56	8·0
8	320	1.06	5·4
9	370	0·87	4·4

Da die Messungen wegen der grossen Verdünnung ziemlich unsicher sind, habe ich auf jeden Versuch eine oder mehrere „Geschwindigkeitskoëffizienten" zu berechnen verzichtet und nur mittels der Noyesschen Formel die „Anzahl beteiligter Molekeln" berechnet. Es ist hier gestattet, diese Formel zu benutzen, weil mit grosser Annäherung $A_1' : A_2' = A_1'' : A_2''$. Das Ergebnis der Rechnung folgt unten (die Bezeichnungen sind dieselben als S. 570).

$A_1' = 0{\cdot}00407$.		$A_1'' = 0{\cdot}00203$.	
t'	t''	m	n
14	24	$^9/_{10}$	1·78
37·5	69	$^3/_4$	1·88
88·7	170	$^1/_2$	1·94
181	325	$^1/_4$	1·84

Wie ersichtlich, sind die n-Werte grösser als die in der Tabelle 5 erhaltenen und tendieren unverkennbar gegen den Wert 2, d. h. der Vorgang ist wesentlich bimolekular[1]).

[1]) Hier muss gezeigt werden, dass die Formel $n = 1 + \frac{\log t' - \log t''}{\log A_1'' - \log A_1'}$, auch im vorliegenden Falle, wo zwei Reaktionen übereinander gelagert sind, gültig ist. Der Beweis kann folgendermassen geführt werden: Wir nehmen an, der Verlauf

Es ist somit wahrscheinlich, dass in sehr verdünnten Lösungen die Reaktion sich vollständig beschreiben liesse durch die beiden Differentialgleichungen [1]):

$$-\frac{dC_1}{dt} = K_{12}C_1C_2 + K_{13}C_1C_3,$$

$$-\frac{dC_2}{dt} = K_{12}C_1C_2.$$

Die Unmöglichkeit, bei der von mir benutzten Versuchsanordnung scharfe Messungen bei sehr kleinen Konzentrationen zu machen, hat mich indes genötigt, auf jeden Versuch zu verzichten, diese Gleichungen zu verifizieren.

---

folge den Gleichungen (11) und (12), und dass, wenn die Initialkonzentrationen der zu Anfang vorhandenen Körper in zwei verschiedenen Serien A_1', A_2' und A_1'', A_2'' sind, $A_1' : A_2' = A_1'' : A_2''$ sei. Ferner sei $C_1' : A_1' = C_1'' : A_1''$, wo C_1', bezw. C_1'', die Konzentrationen zur Zeit t', bezw. t'' ist. Dann geht zunächst aus (11) hervor, dass auch $C_3' : A_3' = C_2'' : A_2''$ und somit (12):

$$\int_0^{t'} \sqrt{C_1}\, dt = \int_0^{t''} \sqrt{C_1}\, dt.$$

Ferner sei die $(\sqrt{C_1}, t)$-Kurve in beiden Fällen gezeichnet und die Abscissen t' und t'' in gleich viele und einander entsprechende infinitesimale Teile θ_1', θ_2', θ_3' . . . bezw. θ_1'', θ_2'', θ_3'' . . . geteilt (somit $\Sigma\theta' = t'$ und $\Sigma\theta'' = t''$), und zwar so, dass wenn $\sqrt{a_1'}$, $\sqrt{a_2'}$, $\sqrt{a_3'}$ . . . bezw. $\sqrt{a_1''}$, $\sqrt{a_2''}$, $\sqrt{a_3''}$ die in den Teilpunkten aufgerichteten Ordinaten sind, $a_1' : A_1' = a_1'' : A_1''$, $a_2' : A_1' = a_2'' : A_1''$ . . ., d. h. dass die Stücke θ_1' und θ_1'', $\theta_1' + \theta_2'$ und $\theta_1'' + \theta_2''$ u. s. w. die gleichen Bedingungen wie t' und t'' erfüllen. Dann folgt aus $\int_0^{t'} \sqrt{C_1}\, dt = \int_0^{t''} \sqrt{C_1}\, dt$:

$$\theta_1' \sqrt{a_1'} = \theta_1'' \sqrt{a_1''}$$

$$\theta_1' \sqrt{a_1'} + \theta_2' \sqrt{a_2'} = \theta_1'' \sqrt{a_1''} + \theta_2'' \sqrt{a_2''}$$

. . . . . .

. . . . . .

somit: $\dfrac{\theta_1'}{\theta_1''} = \sqrt{\dfrac{a_1''}{a_1'}} = \sqrt{\dfrac{A_1''}{A_1'}}, \quad \dfrac{\theta_2'}{\theta_2''} = \sqrt{\dfrac{a_2''}{a_2'}} = \sqrt{\dfrac{A_1''}{A_1'}}$ u. s. w.,

woraus: $\dfrac{\theta_1'}{\theta_1''} = \dfrac{\theta_2'}{\theta_2''} = \dfrac{\theta_3'}{\theta_3''} = \ldots = \sqrt{\dfrac{A_1''}{A_1'}}$ und somit:

$$\frac{\Sigma\theta'}{\Sigma\theta''} = \frac{t'}{t''} = \sqrt{\frac{A_1''}{A_1'}}$$

oder: $$^3/_2 = 1 + \frac{\log t' - \log t''}{\log A_1'' - \log A_1'}.$$

In gleicher Weise kann in jedem einzelnen Falle gezeigt werden, dass die Formel von Noyes auch bei superponierten Reaktionen brauchbar ist, um die Ordnung der Teilreaktionen zu bestimmen, vorausgesetzt, dass dieselben gleicher Ordnung sind.

[1]) Vergl. Knoblauch, loc. cit.

Das vorgebrachte Material dürfte jedenfalls hinlänglich sein, um den Vorgang in seinen allgemeinen Zügen zu charakterisieren, indem die gewonnenen Resultate folgendermassen zusammengefasst werden können:

1. Die Reaktion zwischen Brom und Phenylsulfonessigsäure spielt sich in mehreren Phasen ab, von denen die beiden ersten, durch welche Mono- und Dibromphenylsulfonessigsäure entstehen, mit vergleichbaren Geschwindigkeiten verlaufen, die sich etwa wie 1·6 : 1 verhalten.

2. Bei grösseren Bromkonzentrationen, und besonders wenn das Halogen im Überschuss zugegen ist, und somit die durch den Vorgang bewirkte Variation seiner Konzentration nur einen Bruchteil der Anfangskonzentration beträgt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit angenähert proportional dem Produkte von der Konzentration der reagierenden Säure und von der Quadratwurzel der Bromkonzentration.

3. Bei sehr kleinen Bromkonzentrationen wird die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkte von den Konzentrationen der beteiligten Substanzen proportional, und zwar mit je grösserer Annäherung, je kleiner die Konzentration.

Wir haben bisher die Aufgabe rein formal behandelt, indem nur untersucht wurde, in wieweit das experimental gegebene Material sich durch Gleichungen wiedergeben liesse, die nach den allgemeinen Prinzipien der chemischen Dynamik entwickelt wurden. Es bleibt noch übrig, zuzusehen, ob sich die gewonnenen Resultate theoretisch erklären, d. h. unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt bringen lassen. Es hat sich herausgestellt, dass die Ordnung[1]) der Reaktion bei grösseren Konzentrationen $^3/_2$, bei kleinen 2 ist. Nach den herrschenden Ansichten lässt sich dieser Umstand dahin interpretieren, dass die Konzentration des „aktiven" Broms bei grosser Verdünnung der Gesamtkonzentration, in weniger verdünnten Lösungen aber der Quadratwurzel aus dieser Quantität proportional ist. Wir haben oben (S. 564) gezeigt, dass unter den hier obwaltenden Verhältnissen die Konzentration sowohl der Tribromionen als auch der Brommolekeln dem Gesamtgehalt an titrierbarem Brom proportional ist. Dass die Tribromionen nicht oder wenigstens nur in beschränktem Masse an der Reaktion teilnehmen können, geht aus einigen hier nicht angeführten Versuchen[2]) hervor, laut deren eine

[1]) Unter „Ordnung einer Reaktion" verstehe ich den Grad der Differentialgleichung, welche den Verlauf der Reaktion am besten beschreibt. Vergl. hierzu Noyes, Diese Zeitschr. **18**, 118 (1895), Fussnote.

[2]) Dieselben hatten nur vorläufigen Charakter, ein näheres Studium des Einflusses verschiedener Säuren bleibt einer künftigen Untersuchung vorbehalten. — Vergl. auch Roloff, Diese Zeitschrift **13**, 341 (1894) und die unten erwähnte analoge Beobachtung bei Jod.

Vermehrung der Bromwasserstoffkonzentration (die ja eine Zunahme der Zahl der Tribromionen bewirkt) die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt. Als die, soweit man absehen kann, einzige mögliche Erklärung bietet sich somit die folgende Annahme dar: Die Brommolekeln sind in der Lösung je nach der Verdünnung mehr oder weniger in einfachen Atomen gespaltet, und nur oder wenigstens hauptsächlich diese „freien" Atome sind an der Reaktion beteiligt. Aus dieser Annahme folgt in der That, dass — wenigstens wenn die Dissociationskonstante einen nicht zu kleinen Wert hat — bei grösseren Konzentrationen, und besonders wenn die Abnahme des Bromgehaltes nur einen Bruchteil der Gesamtkonzentration beträgt, die Konzentration der Bromatome der Quadratwurzel aus der Konzentration der Brommolekeln und somit aus der Gesamtkonzentration des Broms angenähert proportional wird, während bei wachsender Verdünnung die Konzentration der Bromatome mit immer grösserer Annäherung der gesamten Bromkonzentration proportional wird[1]). Auch vermag die erwähnte Hypothese zu erklären, warum die Reaktion in verdünnten Lösungen relativ schneller verläuft als in konzentrierteren.

Das einzige, was in dem eben dargelegten Erklärungsversuch wenig wahrscheinlich vorkommt, ist die Notwendigkeit, eine sehr weitgehende Dissociation der Brommolekeln in verdünnten Lösungen anzunehmen. Die Annahme einer Dissociation ist an sich keineswegs unwahrscheinlich, im Gegenteil lassen sich für eine solche Ansicht verschiedene Gründe vorbringen. So fand z. B. Jakowkin[2]), dass der Teilungskoëffizient des Broms zwischen Schwefelkohlenstoff, Bromoform oder Kohlenstofftetrachlorid und Wasser ohne Ausnahme mit wachsender Verdünnung abnimmt. Jakowkin nimmt deshalb die Existenz von Doppelmolekeln in der nicht wässerigen Phase an; offenbar lässt sich aber das Phänomen ebenso gut durch die Annahme einer Dissociation in der Wasserphase erklären. Es scheint aber nicht möglich, aus den Messungen Jakowkins eine Dissociationskonstante zu berechnen. Wahrscheinlich findet neben der Dissociation in der Wasserphase auch Bildung von Doppelmolekeln in der nicht wässerigen Phase statt.

Jedenfalls ist der erwähnte Erklärungsversuch nur als eine Hypothese anzusehen, die möglicherweise von anderer Seite bestätigt werden kann, wenn es auch zugegeben werden muss, dass die Aussichten einer Bestätigung zur Zeit nicht eben gross sind, weil die Konzentrationen,

---

[1]) Vergl. hierzu van't Hoff, Diese Zeitschrift **16**, 411 (1895) und Ewan, Diese Zeitschr. **16**, 342 (1895).

[2]) Diese Zeitschr. **18**, 591 (1895).

um welche es sich hier handelt, allzu klein sind, um die Verwendung der bis jetzt bekannten Methoden der Molekulargewichtsbestimmung zu gestatten. Vielleicht können Untersuchungen über die Absorptionsspektra sehr verdünnter wässeriger Bromlösungen über den Zustand des Broms einen Aufschluss geben, weshalb eine derartige Untersuchung vom Verfasser in Angriff genommen worden ist.

Auch eine andere Erklärung könnte beim ersten Anblick möglich erscheinen: Man könnte meinen, dass, weil die absolute Menge des Bromwasserstoffs in allen Serien die gleiche ist, die grössere relative Konzentration dieser Säure bei kleinen Bromkonzentrationen hinlänglich wäre, um durch ihre retardierende Wirkung die Ordnung der Reaktion scheinbar zu ändern. Gegen diese Auffassung sei nur bemerkt, dass sie mit der Thatsache in direktem Widerspruch steht, dass die Ordnung der Reaktion in verdünnten Lösungen eine niedrigere ist als in konzentrierteren.

Es ist aber möglich, dass der Verlauf verschiedenen Störungen unterworfen sein kann, auf welche bei der Entwickelung der Formeln keine Rücksicht genommen ist. Um nur einige zu erwähnen, sei darauf hingewiesen, dass auch die Tribromionen und die Brommolekeln an der Reaktion — wenn auch in untergeordnetem Grade — sich beteiligen können, und dass die Anionen der Phenylsulfonessigsäure in anderer Weise oder wenigstens mit anderer Geschwindigkeit reagieren können, als die nicht dissociierten Molekeln[1]).

Es soll jetzt die Einwirkung von Jod auf Phenylsulfonessigsäure kurz beschrieben werden.

Wenn eine gesättigte wässerige Lösung von Phenylsulfonessigsäure mit einer Lösung von Jod + Jodkalium versetzt wird, scheidet sich bald ein Niederschlag von dunkelgrünen, metallglänzenden Krystallblättchen ab. Der Niederschlag enthält unveränderte Phenylsulfonessigsäure neben titrierbarem Jod in wechselnden Mengen (15—30 %) je nach der Konzentration des Jods in der Lösung und ist somit als eine feste Lösung von Jod und Phenylsulfonessigsäure anzusehen. Derselbe krystallinische Niederschlag ist auch in verdünnten Lösungen (0·02 Mol $HOCOCH_2SO_2C_6H_5$, 0·02 Mol J_2, 0·2 Mol KJ im Liter) beobachtet worden, entsteht aber dann erst nach längerer Zeit. Neben diesem dunkelgrünen Niederschlag scheidet sich allmählich ein anderer, fein

[1]) Vergl. hierzu Lovén: Über die Einwirkung der Halogene auf Sulfodiessigsäure und ihre Homologen, S. 10. Lund 1896.

verteilter Niederschlag von gelbbrauner Farbe aus, welcher aus dem unten beschriebenen Dijodmethylphenylsulfon und adsorbiertem Jod besteht. Wird, nachdem dieser Niederschlag abfiltriert und das Jod durch schweflige Säure in Jodwasserstoff verwandelt worden ist, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, scheidet sich kein Niederschlag von Monojodmethylphenylsulfon aus. (Vergl. das Verhältnis beim Brom.)

Durch das Entstehen des erwähnten dunkelgrünen Niederschlages wird die Reaktion in hohem Grade kompliziert und ist daher nicht eingehend untersucht worden. Es sei nur erwähnt, dass eine Lösung, die im Liter 0·02 Mol Phenylsulfonessigsäure, 0·02 Mol Jod und 0·2 Mol Jodkalium enthielt, im Laufe von 10 Stunden ihren Jodgehalt nur um 6% änderte, und dass durch Zusatz von Jodkalium die Reaktionsgeschwindigkeit beliebig herabgesetzt werden konnte.

Wenn eine gesättigte wässerige Lösung von Phenylsulfonessigsäure mit gepulvertem Jod (im molekularen Verhältnisse 1:2) auf dem Wasserbade erhitzt wird, scheidet sich ein gelbbrauner Niederschlag fast sofort ab, der sich nach und nach vermehrt und am Boden des Kolbens als schweres Öl ansammelt. Nach eintägigem Erhitzen wird mit schwefliger Säure entfärbt, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Öl wird unter verdünnter Sodalösung geschmolzen, mit Wasser gewaschen und dann aus siedendem Alkohol krystallisiert. Nach nochmaliger Krystallisation werden schwach gelbe, glänzende, kleine Krystalle erhalten, die bei 96—97° schmelzen und aus Dijodmethylphenylsulfon bestehen.

Analyse: 0.1915 g lieferte 0·2208 g Jodsilber, 0·1193 g Jod entsprechend:

	Berechnet für $CHJ_2SO_2C_6H_5$:	Gefunden:
J_2	62·25%	62·30%

Aus der Mutterlauge von der ersten Krystallisation des eben erwähnten Sulfons wird ein gut krystallisierter, farbloser Körper in sehr geringer Menge erhalten, der nach Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 59—60° zeigt, und somit wahrscheinlich Monojodmethylphenylsulfon ist, dessen Schmelzpunkt nach Rössing[1]) bei 65° liegt. Wenn die Einwirkung von Jod bei Zimmertemperatur stattfindet, habe ich die Bildung dieser Substanz nicht beobachtet.

II.

Brom und α-Phenylsulfonpropionsäure.

Die zum Teil unerwarteten und allerdings etwas verwickelten Ergebnisse der vorangehenden Untersuchung liessen es wünschenswert

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **41**, 369.

scheinen, eine ähnliche aber weniger komplizierte Reaktion zu untersuchen, um zu entscheiden, ob analoge Verhältnisse auch dort obwalten. Es wurde die Reaktion zwischen Brom und α-Phenylsulfonpropionsäure gewählt. Wie R. Otto[1]) gezeigt hat, wirkt Brom auf diese Säure unter Bildung von α-α-Bromphenylsulfonpropionsäure $HOCOCBr(SO_2 C_6H_5)CH_3$, ein, welche in saurer Lösung bei Temperaturen bis zu 80° beständig ist. Dieser Vorgang ist somit erheblich einfacher als der bereits untersuchte, indem 1. nur ein Monosubstitut entsteht, wodurch die von der Superposition zweier, bezw. mehrerer Reaktionen herrührenden Komplikationen wegfallen, 2. kein Niederschlag entsteht, und somit etwaige durch das Auftreten eines solchen bewirkten Störungen vermieden werden.

Die Phenylsulfonpropionsäure wurde durch Oxydation von α-Phenylthiomilchsäure[2]) mit Chamäleon dargestellt. Diese Methode giebt erheblich grössere Ausbeute als die von Otto benutzte: Einwirkung von α-Brompropionsäureäthylester auf benzolsulfinsaures Natrium.

Einige Vorversuche zeigten, dass die Reaktion, wie dies auch zu erwarten war, erheblich langsamer verläuft als die zwischen Brom und Phenylsulfonessigsäure. Da es aber aus verschiedenen Gründen, speziell mit Rücksicht auf die Möglichkeit, Brom durch Verdampfen zu verlieren, nicht ratsam ist, die Versuche über mehr als 1—2 Tage zu erstrecken, und da andererseits die Konzentration des Broms nicht zweckmässig höher als 0·025 Mol im Liter zu wählen ist, habe ich bei den Versuchsserien 13 und 14 einen Überschuss an Phenylsulfonpropionsäure angewandt, um somit die Reaktionsgeschwindigkeit auf die gewünschte Höhe zu bringen. Diese Serien sind übrigens mit dem früher beschriebenen Apparate und in derselben Weise wie die in den Tabellen 1—4 mitgeteilten ausgeführt. Auch hier war das Reaktionsgemisch in Bezug auf Bromwasserstoff $^1/_2$-norm. und die Versuchstemperatur + 20·0°.

Benutzen wir dieselben Bezeichnungen als oben, jedoch mit der Ausnahme, dass A_2, bezw. C_2 jetzt die Konzentration der Phenylsulfonpropionsäure zur Zeit 0, bezw. t bezeichnet, und nehmen wir an, die Reaktionsgeschwindigkeit sei auch hier dem Produkte von der Konzentration der Säure und der Quadratwurzel der Bromkonzentration proportional, können wir setzen:

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **40**, 550.

[2]) Diese Säure wird leicht und in fast quantitativer Ausbeute aus $KOCOCHBrCH_3$ und C_6H_5SK erhalten. Die nähere Beschreibung derselben und ihrer Derivate wird anderswo veröffentlicht werden.

$$-\frac{dC_1}{dt} = KC_2\sqrt{C_1}$$

oder, da jetzt: $C_2 = A_2 - A_1 + C_1$ ist:

$$-\frac{dC_1}{dt} = K(A_2 - A_1 + C_1)\sqrt{C_1}.$$

Wenn wir uns erinnern, dass im vorliegenden Falle $A_2 > A_1$ ist, erhalten wir aus dieser Gleichung durch Integration ($C_1 = A_1$ wenn $t = 0$):

$$K = \frac{1}{t}\frac{2}{\sqrt{A_2 - A_1}}\left(\operatorname{arc\,tg}\sqrt{\frac{A_1}{A_2 - A_1}} - \operatorname{arc\,tg}\sqrt{\frac{C_1}{A_2 - A_1}}\right).$$

Wäre dagegen die Reaktion zweiter Ordnung, müsste bekanntlich die Funktion:

$$\frac{1}{t}\frac{1}{A_2 - A_1}\ln\frac{A_1(A_2 - A_1 + C_1)}{A_2 C_1},$$

(in den folgenden Tabellen kurz durch K_{II} bezeichnet) konstant sein.

Die folgenden Serien zeigen, dass K in der That konstant ist, während K_{II} mit wachsendem t rasch ansteigt und in den beiden Serien ganz verschiedene Werte annimmt. Die gemachte Voraussetzung ist somit auch in diesem Falle wenigstens bei grösseren Bromkonzentrationen erfüllt[1]).

Tabelle 13.

$A_1 = 0{\cdot}0250.$ $A_2 = 0{\cdot}1000.$ $C = 0{\cdot}00526.$

Nr.	t	T	$10^4\,C_1$	$10^5\,K$	$10^4\,K_{II}$
0	0	—	250·0	—	—
1	70	8·99	231·8	169	109
2	160	8·23	212·2	159	104
3	250	7·54	194·4	154	103
4	380	6·52	168·1	157	109
5	500	5·69	146·7	157	113
6	605	5·03	129·7	156	116
7	740	4·23	109·1	157	122
8	900	3·37	86·9	159	130
9	1120	2·40	61·9	159	141
10	1600	0·79	20·4	164	187

[1]) Das Anwachsen der K-Werte in der Tabelle 14 ist vielleicht auf Verdampfung des Broms zurückzuführen, kann aber auch dahin gedeutet werden, dass die benutzte Formel schon hier anfängt, ungenau zu werden.

Tabelle 14.

$A_1 = 0.0122$. $A_2 = 0.0500$. $C = 0.00348$.

Nr.	t	T	$10^4\ C_1$	$10^5\ K$	$10^4\ K_{II}$
0	0	—	122·0	—	—
1	120	6·54	111·6	163	151
2	240	5·98	102·0	161	152
3	420	5·16	88·0	164	161
4	685	4·11	70·1	165	172
5	1070	2·71	46·2	173	199
6	1410	1·77	30·2	176	224
7	1740	1·11	18·9	175	248
8	2040	0·67	11·4	174	275
9	2600	0·28	4·78	160	302

Es bleibt somit nur noch übrig, zu entscheiden, ob bei sehr kleinen Bromkonzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkte von den Konzentrationen der beiden reagierenden Substanzen auch in diesem Falle proportional ist. Um die durch Verdampfung des Broms entstehenden Fehler zu vermeiden, und um grössere Genauigkeit durch Vergrösserung der zur Titration herausgenommenen Proben zu erreichen, wurde die folgende Versuchsanordnung gewählt:

In dem Behälter A des beistehend (Fig. 2) gezeichneten Apparates wurden gleiche Volumina zweier Lösungen gemischt, die eine von Phenylsulfonpropionsäure in Wasser, und zwar von genau bekanntem Gehalt, die andere von Brom in normaler Bromwasserstoffsäure. Die Konzentration dieser Lösung wurde nur angenähert bestimmt und so abgemessen, dass im resultierenden Gemisch die Konzentration der Phenylsulfonpropionsäure zehn- bis zwanzigmal grösser als die des Broms wurde. Von diesem Gemische wurden mittels B gleiche Volumina in Glasröhrchen von der Form C abpipettiert, welche dann sogleich zugeschmolzen wurden; es wurden aber nur etwa drei Viertel der in A befindlichen Lösung benutzt, da die oberste Schicht durch Verdampfen erhebliche Konzentrationsänderung erleiden konnte. Die Röhrchen C waren so abgemessen, dass sie bis in die oberen Kapillaren gefüllt wurden; sie waren durch mehrwöchentliche Behandlung mit einer Lösung von Brom in konzentrierter Salzsäure präpariert. Nachdem die Röhrchen gefüllt und zugeschmolzen, wurden sie in Stanniol gewickelt und alle gleichzeitig in den Thermostaten gebracht. Mit passenden Zwischenzeiten wurden die Röhrchen herausgenommen und deren Inhalt,

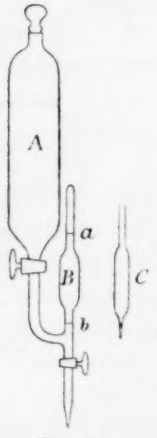


Fig. 2.

nachdem die Kapillaren abgeschnitten, in Jodkaliumlösung gebracht und dann mit Hyposulfitlösung titriert. Das Volumen der Pipette B zwischen den Marken a und b betrug 9·516 ccm.

Da die Phenylsulfonpropionsäure in grossem Überschusse zugegen ist, kann ihre Konzentration als konstant und gleich der halben Konzentration der beim Mischen benutzten Lösung angesehen werden. Als Anfangskonzentration des Broms (A_1) ist der bei der ersten Titration — etwa 30 Minuten, nachdem die Röhrchen in den Thermostaten gebracht wurden — erhaltene Wert genommen.

Aus den angeführten Messungen geht hervor, dass die Funktion $\frac{1}{t} \ln \frac{A_1}{C_1}$ auch in diesem Falle angenähert konstant und A_2 proportional ist, während die Funktion $\frac{1}{t}(\sqrt{A_1} - \sqrt{C_1})$ mit C_1 schnell abnimmt. Indessen zeigt das langsame, aber stetige Anwachsen von $\frac{1}{t} \ln \frac{A_1}{C_1}$, dass die Gleichung $-\frac{dC_1}{dt} = KC_1C_2$ nicht einmal bei Konzentrationen von

Tabelle 15.

$A_1 = 0{\cdot}001715.$ $A_2 = 0{\cdot}0398.$

t	$10^4\ C_1$	$10^5 \frac{1}{t} \ln \frac{A_1}{C_1}$	$10^7 \frac{1}{t}(\sqrt{A_1} - \sqrt{C_1})$
0	17·15	—	—
120	13·81	181	355
210	11·72	181	342
300	10·02	179	326
390	8·38	184	320
525	6·18	195	315
630	5·29	187	292
830	3·51	191	273
1140	1·78	199	246
1440	1·08	192	216
1650	0·66	198	202

Tabelle 16.

$A_1 = 0{\cdot}0007996.$ $A_2 = 0{\cdot}0398.$

0	7·996	—	—
90	6·53	(225)	(302)
180	5·54	204	264
270	4·61	204	252
360	3·77	209	246
450	3·18	205	232
570	2·33	216	228
810	1·39	216	203
995	1·00	208	184
1295	0·34	244	173
1665	0·15	238	146

Tabelle 17.

$A_1 = 0{\cdot}000895.$ $A_2 = 0{\cdot}0199.$

t	$10^4\ C_1$	$10^5 \frac{1}{t} \ln \frac{A_1}{C_1}$
0	8·95	—
150	7·66	104
270	6·78	103
390	5·94	105
540	4·98	109
1080	2·80	108
1320	2·07	111
1500	1·65	113
1860	1·11	112

der Grössenordnung 0·001 Mol / Liter streng gilt. Dieses Anwachsen kann zwar zum Teil darin seinen Grund haben, dass der Gehalt sehr verdünnter Bromlösungen langsam abnimmt; eine Vergleichung der Werte von $\frac{1}{t} \ln \frac{A_1}{C_1}$ in den Tabellen 15 und 16 zeigt jedoch, dass die Abweichungen nicht durch diese Thatsache allein erklärt werden können.

Auch bei dieser Reaktion stellt es sich heraus, dass die relative Geschwindigkeit des Vorgangs mit der Verdünnung zunimmt. Um die Bromkonzentration auf die Hälfte ihres Anfangswertes zu bringen, sind z. B. folgende Zeiten nötig:

Tabelle 13.	Tabelle 14.	Tabelle 15.	Tabelle 16.	Tabelle 17.
634	828[1])	378	336	660

Obgleich die Konzentration des Broms in Tabelle 13 etwa 28-, die der Phenylsulfonpropionsäure etwa fünfmal grösser ist, als die entsprechenden Werte in Tabelle 17, ist in beiden fast gleichzeitig die Hälfte des Broms verbraucht worden (hierbei ist jedoch zu beachten, dass in Tabelle 17 die Konzentration der Säure als konstant anzusehen ist, was in Tabelle 13 nicht der Fall ist). Somit wird durch wachsende Verdünnung ein immer grösserer Teil des Broms „aktiviert", d. h. befähigt, an der Reaktion teilzunehmen. Denn dass diese Beschleunigung nicht oder wenigstens nicht ausschliesslich der zunehmenden Dissociation der Säure zuzuschreiben ist, geht aus dem analogen Verhältnisse in den Tabellen 6—8 hervor, wo die Konzentration der Säure nicht geändert wird; auch zeigen die übereinstimmenden Werte der Funktion $\frac{1}{t} \frac{1}{A_2} \ln \frac{A_1}{C_1}$ in den Tabellen 16 und 17, wo sich die Konzen-

[1]) Wenn die Gleichung $-\frac{dC_1}{dt} = K C_1 \sqrt{C_2}$ streng gültig wäre, würde man 910 berechnen.

trationen der Säure wie 2:1 verhalten, dass die Änderung des Verdünnungsgrades der Säure keine erhebliche Änderung der Geschwindigkeit bewirkt.

Zusammenfassung.

1. Die Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäure verläuft in mehreren Stufen, die Reaktion zwischen Brom und α-Phenylsulfonpropionsäure ist eine einfache Substitution.

2. In beiden Fällen ist bei grosser Verdünnung die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkte von den Konzentrationen der beteiligten Substanzen angenähert proportional, in konzentrierteren Lösungen ist sie dagegen dem Produkte von der Quadratwurzel der Bromkonzentration und von der Konzentration der reagierenden Säure angenähert proportional.

3. Die relative Geschwindigkeit des Vorgangs nimmt mit steigender Verdünnung zu.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor J. M. Lovén, auf dessen Veranlassung die vorstehende Arbeit ausgeführt wurde, für das lebhafte Interesse, welches er dem Fortschritt der Untersuchung entgegengebracht hat, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lund, Juli 1900.

Über Spektrallampen. I.

Von

Ernst Beckmann.

(Mitteilungen aus dem Laborat. für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

Einleitung und seitherige Verfahren.

Vor einiger Zeit habe ich in den Abhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften[1]) über neue Vorrichtungen zum Färben nichtleuchtender Flammen bereits vorläufig berichtet. Nachdem die Versuche nunmehr zu einem gewissen Abschluss gebracht sind, möchte ich deren Ergebnisse durch Mitteilungen in dieser Zeitschrift weiteren Kreisen zugänglich machen.

Die Schwierigkeiten, welche mir begegneten, als ich bei den Vorlesungen über anorganische Chemie die Spektralerscheinungen in der Bunsenflamme einer grösseren Anzahl Zuhöher demonstrieren wollte, liessen es mir als wünschenswert erscheinen, die nichtleuchtende Flamme bequemer, gleichmässiger und dauernder als bisher durch Salze oder Salzlösungen färben zu können.

Zunächst möge ein kurzer Überblick über die seitherigen Verfahren gegeben sein.

Das gebräuchlichste Verfahren rührt von Bunsen her und besteht darin, dass am Öhr eines Platindrahtes etwas Substanz erhitzt wird. Die Unbequemlichkeiten, denen man bei dieser Art zu manipulieren begegnet, sind bekannt genug. Nicht selten fällt die Substanz infolge von Dekrepitieren, Leidenfrostscher Tropfenbildung oder Erschütterungen vorzeitig ab. Meistens ist auch die Erscheinung nicht andauernd und gleichmässig genug, um eine ruhige Lagenbestimmung der Spektrallinien zu gestatten. Manche Verbindungen verdampfen zu rasch, andere erfahren Zersetzungen unter Hinterlassung weniger flüchtiger Rückstände (z. B. Salze der alkalischen Erden).

Andauernde Färbungen lassen sich nach diesem Verfahren zweck-

[1]) 26, 1 (1900).

mässig nur dadurch erzielen, dass man die Substanzmenge und damit auch die Unterlage vergrössert. Nach dieser Richtung haben sich die für polarimetrische, refraktometrische und andere Beobachtungen so viel verwendeten Natriumlampen entwickelt[1]).

Man erhitzt Natriumchlorid, bezw. -karbonat auf einem Platinsiebchen (Schmidt und Haensch), in einem Platinschiffchen (Přibram), auf zusammengerollten Platindrahtnetzen (Landolt), in einer kreisförmigen Platinrinne (Neukonstruktion des Herrn Winter von der Firma Schmidt und Haensch)[2]), oder man häuft nach Reed und Pulfrich[3]) auf einer Asbestpappe Natriumnitrat um einen kreisförmigen Ausschnitt an, durch welchen die Bunsenflamme hindurchbrennt (Neukonstruktion der Firma Zeiss)[4]). Zur Erzielung grösserer Lichtstärke wird auch nach Fleischl v. Marxow[5]) das in der Handhabung unbequemere Bromnatrium verwendet.

Es ist klar, dass durch Mitheizung einer nicht unbeträchtlichen Menge Platin, bezw. Asbest die Temperatur des Bunsenbrenners nicht voll zur Geltung kommen und die Färbung dadurch eine Einbusse erleiden wird.

Eine Steigerung der Intensität hat du-Bois[6]) dadurch erzielt, dass er Stifte von Natriumbikarbonat, Natriumbromid und Tragant im Linnemannschen Sauerstoffgebläse verbrennt. Um die mit dem raschen Abbrennen (14 cm lange, 4 mm dicke Stifte reichen nur etwa 10 Minuten) verbundenen Unzuträglichkeiten zu vermindern, hat Gumlich[7]) die Verwendung gegossener Sodastifte empfohlen.

Insoweit bei diesen Verfahren feste Substanz in die Flamme eingeführt wird, ist damit zu rechnen, dass oft Zersetzung in flüchtigere, bald verdampfende und weniger flüchtige, zurückbleibende Anteile stattfindet. So würden z. B. die Salze der alkalischen Erden keine dauernd gleichmässigen Flammenfärbungen erzeugen, wenn nicht immer wieder Säure zur Regenerierung des Salzes hinzugebracht wird. Mitscherlich[8]) lässt deshalb die Substanz in angesäuerter Lösung verwenden und dieselbe aus gebogenen Glasröhrchen vermittelst Docht oder

[1]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen (2. Aufl.) 1898, 355.
[2]) Verhandl. d. d. physik. Ges. **1**, Nr. 15, 283.
[3]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1898, 52.
[4]) Spezialkatalog über Spektrometer und Refraktometer (2. Ausg.) 1899, 6.
[5]) Wied. Ann. **38**, 675 (1889).
[6]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **12**, 165 (1892).
[7]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **16**, 111 (1896).
[8]) Pogg. Ann. **121**, 459 (1863).

Asbest in die Flamme einträufeln. Dabei macht sich aber einerseits Abtropfen, andererseits Verstopfen durch Bildung von Krusten in störendster Weise bemerkbar. Die bis jetzt brauchbarste allgemeiner verwendbare Lampe ist von Eder und Valenta[1]) konstruiert worden. Ein durch Uhrwerk drehbares Rad trägt einen vorstehenden Rand von Platindrahtnetz. Dieser passiert in geneigter Lage zunächst die eventuell angesäuerte Lösung der färbenden Substanz und bringt, nach seiner Drehung um 180°, die benetzte Stelle in die Bunsenflamme. Hier kommt immer wieder frische Lösung in die Bunsenflamme, wodurch eine gleichmässige Färbung gesichert ist; die Intensität der Färbung muss allerdings beträchtlich darunter leiden, dass das Platin, worauf die Substanz erhitzt wird, die Wärme ableitet und immer wieder in die kalte Lösung eintaucht.

Von dieser Einrichtung Eders ausgehend, fand ich, dass eine Flamme viel weniger gefärbt wird, wenn man den mit Lösung benetzten Platindraht in die Flamme einführt, als wenn man den glühenden Draht in die Lösung taucht, während über diese die Flamme gehalten wird. Dies konnte nur darauf beruhen, dass im einen Falle die Lösung als homogene Schicht, im anderen als Sprühnebel in die Flamme eingeführt wurde.

Im Anschluss an diese Beobachtung habe ich die nicht allgemeiner in Aufnahme gekommenen, auf ein Verspritzen von Lösungen in die Flammen abzielenden Färbungsverfahren näher auf ihre praktische Verwendbarkeit geprüft. Diese Methoden bieten gleich denen von du Bois und Gumlich den prinzipiellen Vorteil, von einer Unterlage unabhängig zu machen und bei sehr hohen Temperaturen anwendbar zu bleiben. Unter diese Verfahren gehört eine Versuchsanordnung von Bunsen, mit deren Hilfe es ihm gelang, die Umkehrung der Natriumflamme ohne Spektralapparat sichtbar zu machen. Er bringt Chlornatrium in ein Wasserstoff entwickelndes Gemisch aus Zink und Schwefelsäure, welches sich in einer zweihalsigen Woulffschen Flasche befindet. Leitet man über dieses Gemisch Leuchtgas, so reisst dies Spuren von Lösung mit sich und brennt mit mässig gelber Natriumflamme. Für die allgemeinere praktische Verwendung hat sich das Verfahren seither als nicht geeignet erwiesen. Das Gas bewahrt nur auf kurze Strecken seine färbende Kraft. Will man aber die Gasentwickelung in unmittelbarer Nähe der Flammen und mit kleinen Substanzmengen in kleineren Gefässen vornehmen, so stellen sich andere Schwierigkeiten ein. Die chemischen

[1]) Denkschriften der Wiener Akademie der Wissenschaft. 1893, 468.

Gasentwickelungen werden durch die Wärmesteigerung leicht ungewollt beschleunigt und erschöpfen sich bald. Als Nachteil kommt für viele Fälle ausser Zersetzungen die dauernde Verunreinigung der untersuchten Lösung hinzu.

Der Vorschlag von Lockyer[1]), vermittelst eines Wasserdampf-Inhalationsapparates die Substanzlösung in die Flamme zu spritzen, bietet ausser der Unsauberkeit in der Handhabung und der Substanzvergeudung den Nachteil einer zu starken Abkühlung der Flamme.

Gouy[2]) und Ebert[3]) haben dieses Verfahren dahin abgeändert, dass sie einen Rafraichisseur in dem einen Tubus einer Woulffschen Flasche befestigen. Hierdurch sammeln sich die gröberen Flüssigkeitspartikel in der Flasche, nur der feinere Staub wird durch ein Gemisch von Leuchtgas und Luft dem Brenner zugeführt, welcher im anderen Tubus befestigt ist. Diese Vorrichtung würde sich auch noch dahin abändern lassen, dass man, statt mit Luft, den Rafraichisseur mit komprimiertem Leuchtgas, Wasserstoff oder irgend welchen brennbaren Dämpfen in Betrieb setzt. Wie ich glaube, lassen sich aber auf den nachfolgend beschriebenen Wegen die Färbungen nichtleuchtender Flammen besser erreichen.

Neue Verfahren.

Allgemeines.

Zerstäubung vermittelst poröser Körper und Druckluft.

Das Prinzip dieses Zerstäubungsverfahrens wird am einfachsten durch Mitteilung von Versuchen anschaulich.

Füllt man mit der Lösung z. B. von Chlorbaryum ein oben weites Gefäss, Schale oder Becherglas, bis zum Rande und bläst mit einem Strohhalm oder einem entsprechend weiten Glasrohr Luft hinein, während gleichzeitig eine Bunsenflamme über die Stelle gehalten wird, wo die Gasblasen aufperlen, so wird man selbst bei konzentrierten Lösungen keine Färbung der Flamme wahrnehmen. Wiederholt man nun den Versuch unter Anwendung eines Stückes spanischen Rohrs von den Dimensionen des Strohhalms, so findet Aufleuchten der Flamme statt. Das spanische Rohr ist von zahlreichen Gefässen durchsetzt und kann als ein Bündel von Kapillaren betrachtet werden. Die Zerteilung des Gasstromes in kleinere Bläschen vergrössert die Berührungsfläche zwischen

[1]) Studien zur Spektralanalyse, S. 58. Leipzig 1879.
[2]) Ann. de Chimie (5) **18**, 5. 101 (1879).
[3]) Anleitung zum Glasblasen, S. 59. Leipzig 1895.

Gas und Salzlösung. Je kleiner die aus der Salzlösung austretenden Gasperlen sind, desto mehr Salzlösung wird mit ihnen aus der Flüssigkeit herausgehoben, und da proportional mit der Verringerung des Durchmessers der Gasbläschen auch deren Gasdruck im Inneren zunimmt, wirkt beides zusammen, um eine vermehrte Salzmenge der Flamme zuzuführen. Der von der Gasflamme aufsteigende warme Gasstrom zieht die Flüssigkeitsstäubchen in die Flamme hinein, und zwar um so leichter, je feiner sie sind. Nach dem Gesagten erscheint es vorteilhaft, die Zerteilung des Gasstromes thunlichst weit zu treiben, und zu diesem Zwecke braucht man die Luft nur durch entsprechend feinporige Körper zu schicken. Es sind die verschiedensten Körper zu den Versuchen herangezogen worden, sechzehn verschiedene Holzarten, Bündel von Stäbchen oder Blättchen aus Metall und Glas, Röhrchen von Glas, Ebonit u. dergl. mit Poren, Sprüngen oder Rissen, gepresste Glaswolle, Baumwolle, Asbest, gepresste Pulver, gebrannte Kohle aller Art, Thon- und Porzellanmasse. Alle erfüllen den Zweck, insofern als sie entsprechend der herbeigeführten Gaszerteilung die Flamme färben.

Für chemische Zwecke empfahl sich am meisten die Anwendung von Porzellan. Wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien war am wenigsten eine Störung der Flammenfärbungen zu befürchten. Da bisher poröses Porzellan nur zu Filtrierzwecken hergestellt worden ist, und, wie sich bald zeigte, die Durchlässigkeit für Flüssigkeiten und für Gase sehr verschieden sein kann, so machte zunächst bei der Fabrikation die Herstellung von Porzellan mit bestimmter Gasdurchlässigkeit grosse Schwierigkeiten, die indessen mit der Zeit behoben werden konnten. Jetzt wird poröses Porzellan hergestellt, welches im feuchten Zustande bei 1·6—2 Atmosphären (Starkdruck) und solches, welches bei schon 0·6—1·0 Atmosphären (Schwachdruck) reichlich Gas durchtreten lässt.

Die Stellen der Porzellangefässe, welche kein Gas durchlassen sollen, sind mit einer ebenfalls sehr widerstandsfähigen Glasur nach aussen abgedichtet. Besonders haben einseitig geschlossene Röhrchen (Fig. 1a, b) Verwendung gefunden, welche mit dem offenen, nach aussen glasierten Ende bequem an einem Gummischlauch sich befestigen lassen. Dieselben sind in der Folge als Zerstäubungsröhrchen bezeichnet.

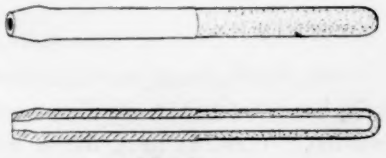


Fig. 1.
Zerstäubungsröhrchen. 1/2 der wirklichen Grösse.

Bei den Versuchen mit den bezeichneten feinporösen Körpern findet

man, dass bei den meisten derselben ein Durchblasen der Luft vielleicht noch gelingt, solange dieselben von Luft umgeben sind, aber nicht mehr, wenn dieselben sich mit Wasser oder Salzlösung vollgesogen haben. Mit der Lungenkraft vermögen wir kaum mehr als 0·15 Atmosphärendruck auszuüben, mit einer einfachen Luftpumpe, wie sie der Radfahrer braucht, vermag man aber die Luftkompression bis auf zwei Atmosphären zu steigern und nun auch durch feinporiges, durchfeuchtetes Porzellan Luft hindurchzupressen.

Vielleicht ist es nicht überflüssig, zu bemerken, dass durch das komprimierte Gas wesentlich der Kapillarwiderstand in dem porösen Körper überwunden wird, dagegen für den Weg des Gases durch die Lösung und von da bis zur Flamme der Druck nicht nachwirkt. Dementsprechend ist es für das Färben der Flamme nicht von Belang, ob der Gasaustritt aus dem porösen Körper in der Nähe der Oberfläche der Flüssigkeit oder aus der Tiefe derselben erfolgt. Wichtig dagegen für den Effekt ist, dass beim Anlangen der Gasperle an der Oberfläche diese frei und nicht von Schaum bedeckt ist. Schaum, sowie grössere, die Oberfläche überdeckende Gasblasen machen auch die feinste von unten kommende Gasentwickelung wirkungslos. Nur die oberste Schicht von Gasblasen bringt beim Zerplatzen Salzlösung in die Flamme. Es ist deshalb wichtig, die Oberfläche rein zu halten, und besonders ein starkes Erhitzen der Flüssigkeiten zu vermeiden, weil dieses das Schäumen und die Bildung grösserer Gasblasen begünstigt und schliesslich durch eintretendes Sieden an der Oberfläche diese mit Wasserdampfblasen überdeckt.

Auch alle sehr konzentrierten Salzlösungen sind aus diesem Grunde nicht vorteilhaft. Besonders wenn ein Salz wie Chlornatrium in der Hitze nicht viel löslicher ist als in der Kälte, kommt es leicht zur Abscheidung von Krusten.

Zerstäubungserleichterer.

Die Verfeinerung der Gaszerteilung und damit auch die Empfindlichkeit, bezw. Intensität der Flammenfärbung kann noch erheblich gesteigert werden. Versucht man, durch eine fein ausgezogene Kapillare, welche in Flüssigkeit getaucht ist, Luft zu blasen, so gelingt dies weit schwerer, wenn die Flüssigkeit aus Wasser oder wässeriger Salzlösung, als wenn sie aus Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure, Benzol, also aus den gewöhnlichen nicht wässerigen Lösungsmitteln besteht. Weiterhin gewahrt man, dass bei Wasser grössere, weniger zahlreiche, bei den anderen Flüssigkeiten kleinere und dafür um so zahlreichere Bläschen austreten.

Im wesentlichen ist dies dadurch bedingt, dass Wasser eine viel grössere Oberflächenspannung und Steighöhe als die übrigen Flüssigkeiten besitzt.

	Wasser	Methyl-alkohol	Äthyl-alkohol	Amyl-alkohol	Äther	Aceton	Essigsäure	Benzol
Temperatur:	20	20	20	15	20	15	15·6	20
	mm Steighöhe bei Röhrchen von 1 mm Radius:							
	14·8	6·1	5·8	6·0	4·9	6·1	5·6	5·7
	Oberflächenspannung:							
	7·6	2·5	2·4	2·4	1·7	2·5	3·0	2·0

(die Werte sind auf eine Dezimale abgerundet).

Taucht man eine mit komprimierter Luft gespeiste Porzellanzerstäubungsröhre in Wasser, so sieht man die zuerst lebhaft austretenden Gasblasen trotz unverminderten Druckes bald geringer werden, und wenn der Druck unterhalb einer gewissen Grenze gehalten wird, ganz verschwinden. Erst Erhöhung des Druckes vermag dann die Gasentwickelung wieder in Gang zu bringen und zu erhalten. Wiederholt man den Versuch mit der Änderung, dass das Porzellanröhrchen in Alkohol getaucht wird, so genügt schon ein viel geringerer Druck, um dauernde Gasentwickelung zu erzielen.

Versucht man, den Gasaustritt in das Wasser durch Zusatz von Alkohol nachträglich zu erleichtern, so bringt dies relativ wenig Erfolg.

Wird aber die Wandung des porösen Röhrchens mit Alkohol imprägniert, so kann nun schon bei einem Druck, welcher den Austritt in den Wasser vorher bei weitem nicht gestattete, in wässerige Lösungen reichlich und in sehr feiner Verteilung Gas hindurchgepresst werden.

Ähnlich wie Alkohol verhalten sich die vorhin namhaft gemachten organischen Flüssigkeiten. Auf diese Weise wird es möglich, sehr fein poröses Porzellan, welches, mit Wasser getränkt, in wässeriger Lösung erst bei ca. 1·8 Atmosphären Gas hindurch lässt, schon bei 0·8 Atmosphären zu verwenden.

Um über die Wirksamkeit porösen Porzellans genauer unterrichtet zu sein, ist dessen Durchlässigkeit unter verschiedenen Bedingungen geprüft worden.

Durchlässigkeit der Zerstäuber für Luft.

Zu den Prüfungen hat der in Fig. 2 abgebildete Apparat gedient. Das mit der Druckleitung *a* verbundene Zerstäubungsröhrchen *b* ist im Tubus des Gefässes *c* befestigt, welches weiterhin mit dem Glasrohr *d* und der Niveauvorrichtung *e* in Verbindung steht. Je nachdem man das Druckgas in Luft, Wasser, Alkohol austreten lassen will, wird das

Gefäss *c* leer oder mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt verwendet. Will man die Wandung des Zerstäubungsröhrchens von innen her mit Flüssigkeit tränken, so wird diese in das Gefäss *f* gebracht und das Druckgas nach *b* hinübergepresst. Während des Versuches hält man den Gasdruck konstant und das Wasser in *d* und *e* (durch Senken von *e*) auf gleichem Niveau.

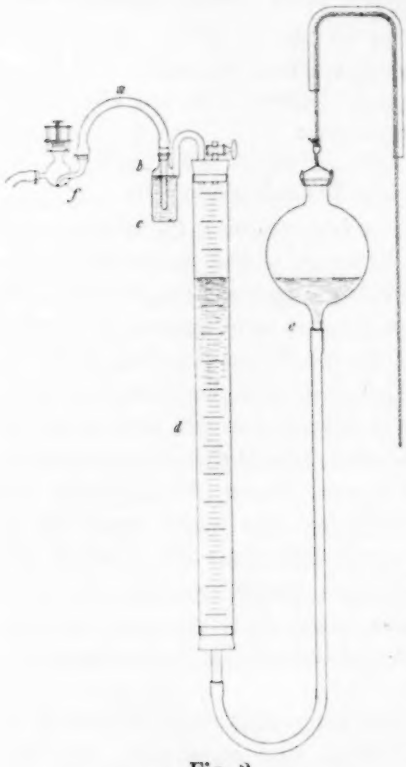


Fig. 2.
Apparat zur Prüfung der Durchlässigkeit des Porzellans für Gase.

Am leichtesten ging natürlich Luft in trockenem Zustande hindurch, und zwar entsprechend dem gewöhnlichen Verhalten von Kapillaren etwa proportional dem angewandten Drucke.

Sodann wurden die Röhrchen mit Flüssigkeit getränkt und, während sie aussen mit Luft umgeben waren, der Einwirkung von Druckluft ausgesetzt.

Die untenstehenden Zahlen zeigen zunächst die grosse Erschwerung für den Durchtritt des Gases beim Tränken des porösen Körpers. Wasser erschwert denselben am meisten und weit mehr als die grössere Oberflächenspannung im Verhältnis zu Methylalkohol etc. hätte erwarten lassen. Wahrscheinlich ist bei den angewandten Drucken

Durchlässigkeit für 100 ccm Luft bei 20° in Sekunden:

Trockenes Röhrchen Nr.:	1.	2.	3.	4.
1 Atmosphäre:	4	4·4	4·5	4·7
2 Atmosphären:	2·1	2·3	2·5	2·4

Durchlässigkeit für 100 ccm Luft bei 20° in Sekunden:

Röhrchen Nr.:		1.	2.	3.	4.
aussen von Luft umgeben, getränkt mit:					
Methylalkohol	1 Atm.	26·8	32	29	30·2
Äthylalkohol 96%	1 Atm.	24·8	33·8	26·3	31
„ „	2 Atm.	5·7	6·8	7·4	8·5
Amylalkohol	1 Atm.	45	59	57	80
Wasser	2 Atm.	185	1933	910	3133

hier nur ein Teil der Kapillaren für Gas passierbar gewesen. Auch bei den nicht wässerigen Flüssigkeiten spiegelt sich in den erhaltenen Werten das Verhältnis der Oberflächenspannungen nicht sicher wieder. So sehen wir, dass Methyl- und Amylalkohol, welche fast die gleiche Oberflächenspannung besitzen, den Gasdurchtritt in sehr verschiedenem Masse beeinflussen.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass eine Anzahl störender Einflüsse sich geltend machen können. Die Benetzungsverhältnisse dürften im Vergleich mit Glaskapillaren keine wesentlich anderen sein. Bei dem Durchblasen werden vielleicht die innere Reibung und die Geschwindigkeiten, mit denen sich die Änderungen an den Oberflächen ausgleichen, in Betracht kommen.

Hauptsächlich ist aber zu bedenken, dass man es nicht mit gleichartigen Kapillaren, sondern mit einem Gewirr regelloser Spalten und Höhlungen zu thun hat, die bald weiter, bald enger sind, und von denen sich je nach den Umständen ein geringerer oder grösserer Teil an der Gasentwickelung beteiligt.

Die Flüssigkeitsfäden, welche die Kapillaren sperren, sind jedenfalls auch vielfach von wechselnden Mengen Luft unterbrochen, da das Gas bei höherem Druck sich reichlicher lösen und bei Nachlassen des Druckes im äusseren Teil des Zerstäubungsröhrchens zum Teil wieder frei werden wird.

Nicht von wesentlichem Belang scheint es zu sein, ob das mit Flüssigkeit getränkte Röhrchen aussen von Luft oder von Flüssigkeit umgeben ist.

Durchlässigkeit für 100 ccm Luft bei 20° in Sekunden:

Röhrchen Nr. eingetaucht in:		1.	2.	3.	4.
Äther	1 Atm.	6·2	—	—	—
Methylalkohol	1 Atm.	24·8	29	26·3	32
Äthylalkohol 96%	1 Atm.	30·8	39·6	37·7	44
„ „	2 Atm.	7	7·7	7·8	8·4
„ absoluter	1 Atm.	28·6	34·8	31·6	36·2
„ „	2 Atm.	7·3	—	—	—
Amylalkohol	1 Atm.	45	66	65	74
Benzol	1 Atm.	43	—	—	—
Wasser	2 Atm.	740	6650	4600	9100

Die grosse Beschleunigung, welche bei Druckvermehrung beobachtet wird (Äthylalkohol), dürfte zum Teil wieder daher rühren, dass ein neuer Teil der Poren erst bei höherem Druck passierbar wird.

Am meisten wird die Gasentwickelung durch Tränken des Zerstäubers mit Äther beschleunigt. Er verdunstet aber etwas rascher aus dem Zerstäuber als Äthyl- oder Methylalkohol.

Durchlässigkeit für 100 ccm Luft bei 20° in Sekunden:

Röhrchen Nr. 1.

Zeit der Beobachtung nach Minuten		In Wasser eingetaucht und getränkt mit: Äther	Alkohol
bei 1 Atm.	0	15 Sekunden	47 Sekunden
	5	15 „	48 „
	10	30 „	49 „
	15	33 „	50 „
	25	65 „	51 „
	30	67 „	51·4 „
	60	—	80 „
	90	—	80·4 „
	120	—	79·2 „
	150	—	76·6 „

Substanzen wie Äther und Benzol, welche im Wasser weniger löslich sind, stören die Zerstäubung durch Beförderung der Schaumbildung und haben den Nachteil, leicht eine brennbare Schicht auf wässerigen Flüssigkeiten zu bilden. Selbst das Durchpressen von Luft, welche nur mit Ätherdämpfen gesättigt ist, durch den Zerstäuber lässt diese Übelstände hervortreten.

Durchlässigkeit der Zerstäuber für Wasser und Alkohol.

Schon oben ist erwähnt worden, dass bei Zerstäubungsröhrchen aus der Durchlässigkeit für Wasser nicht auf diejenige für Gase geschlossen werden kann.

Zum Beispiel lieferten:

Röhrchen Schwachdruck:

	Aussen und innen Wasser	Innen Luft, aussen Wasser
Bei 2 Atm. 10 ccm:	Wasser in 37 Sekunden	Luft in 3 Sekunden

Röhrchen Starkdruck:

Bei 2 Atm. 10 ccm:	Wasser in 43 Sekunden	Luft in 300 Sekunden

Prüft man Röhrchen auf die Geschwindigkeit, mit welcher dieselben Wasser durchlassen, so findet sich, dass dieselbe anfangs grösser ist, allmählich geringer wird und schliesslich einer Konstanz zustrebt. Dieses wird daher kommen, dass die anfangs im Röhrchen vorhandene Luft allmählich aus den Kapillaren, bezw. Luftbehältern durch Wasser verdrängt wird.

So liess ein Schwachdruckröhrchen 100 ccm Wasser bei 2 Atm. Druck anfangs in 3 Min. 40 Sek. durchtreten, nach mehreren Stunden aber in 15 Min. 50 Sek., schliesslich, nach anderthalb Tagen, während welcher Zeit es andauernd in Wasser getaucht war, in 16—18 Min. Ein anderes Schwachdruckröhrchen liess 100 ccm Wasser bei 1 Atm.

Druck aufangs in 8 Min. 20 Sek. durchtreten, nach 5 Stunden in 15 Min. 20 Sek., nach 7 Stunden in 15 Min.

Ganz ähnliche Erscheinungen zeigten sich beim Durchpressen von Alkohol, nur dass hier die Durchflussgeschwindigkeit noch mehr abnahm. Ein Schwachdruckröhrchen, welches anfangs bei 1 Atm. Druck 100 ccm Alkohol in 10 Min. 50 Sek. durchliess, lieferte nach achtmaliger Wiederholung der Messungen die gleiche Menge erst in 57 Min. 40 Sek.; nach einigen Tagen andauernder Berührung mit Alkohol sogar erst in 191 Min. 40 Sek.

Weiterhin wurde beobachtet, dass die Durchlässigkeit für Wasser nicht proportional dem Druck, sondern in einem schnelleren Tempo ansteigt. Alkohol verhält sich analog.

Für den Fall, dass die Druckluft direkt auf Wasser wirkt, könnten die verschiedenen Mengen absorbierten Gases das schnellere Tempo bei höheren Drucken erklären helfen, da in diesen Fällen die grössere Menge Gas, welche beim Nachlassen des Druckes (nach der Aussenseite des Röhrchens hin) frei wird, die Kapillaren auf längere Strecken erfüllen.

Ein Schwachdruckröhrchen liess, nachdem die Durchlassgeschwindigkeit einigermassen konstant geworden war, 100 ccm Wasser bei **1** Atm. in 34—35 Min., bei **2** Atm. in 13 Min. 45 Sek. bis 15 Min. 50 Sek. hindurch. Diese Zahlen entsprächen einem durchschnittlichen Geschwindigkeitsverhältniss von **1 : 2·4.**

Aber auch als das durch die Röhrchen gepresste Wasser durch Quecksilber von der Druckluft abgesperrt war, ging bei höherem Druck mehr als die proportionale Menge Wasser durch. Das betr. Schwachdruckröhrchen lieferte 100 ccm Wasser bei **1** Atm. in 15 Min 10 Sek., bei $1^1/_2$ Atm. in 8 Min. 40 Sek., bei **2** Atm. in 6 Min. 10 Sek, entsprechend dem Geschwindigkeitsverhältnis von **1 : 1·76 : 2·46.**

Grösse der Poren.

Um eine Vorstellung zu erhalten, welcher Grössenordnung die kleineren Poren des porösen Porzellans entsprechen, wurde eine Anzahl Dünnschliffe von Zerstäubungsröhrchen angefertigt. Dieselben zeigten ein Durcheinander grösserer und kleinerer Sprünge, deren Dimensionen auch nach dem Färben nicht sicher beurteilt werden konnten. Austreten von Luft in Seifelösung und andere Materialien, welche einen beständigen Schaum liefern, ergab Gasperlen von $^1/_{200}$ — $^1/_{20}$ mm Durchmesser. Ein Zusammenfliessen der Gasperlen liess sich dabei nicht vollkommen vermeiden.

Verwendung verschiedener Gase.

Bei Anwendung poröser Körper kann jedes nur gewünschte Gas benutzt werden. Es könnte scheinen, dass Wasserstoff besondere Vorzüge besässe infolge seines geringen spezifischen Gewichts und der eigenen Brennbarkeit. Diese Meinung wird aber durch die Versuche nicht bestätigt; im Gegenteil kann die Brennbarkeit eher nachteilig werden, indem sie bei lebhafter Gasentwickelung ein Zurückschlagen der Flamme auf die Oberfläche der Flüssigkeit herbeiführt und dadurch die Gaszerteilung in ihrer Wirkung illusorisch macht.

Auch in wässerigen Flüssigkeiten lösliche Gase, wie Kohlendioxyd, besitzen keine besonderen Vorzüge vor den in Wasser weniger löslichen; man könnte denken, dass bei Verwendung der Kohlensäure als Druckgas eine Auflösung in der wässerigen Flüssigkeit und eine besonders gleichmässige, starke Entwickelung von Gasbläschen, nach Art moussierender Getränke, zu erwarten wäre. Vergleichende Versuche mit Kohlensäure einerseits, mit Sauerstoff, Stickstoff oder atmosphärischer Luft anderseits, haben nicht erheblich zu Gunsten oder Ungunsten eines dieser Gase entschieden.

Elektrolytische Zerstäubung.

Ehe ich dazu kam, Druckgase und poröse Körper zur Zerstäubung zu benutzen, glaubte ich, meinen Zweck am besten vermittelst elektrolytischer Gasentwickelung zu erreichen. Der Hustenreiz, den ein Laderaum von Akkumulatoren ausübt, gab den Hinweis, dass hier die Luft mit feinstem Schwefelsäurestaub erfüllt wird. Offenbar musste die elektrolytische Gasentwickelung (ebenso wie die beschriebene Gaszerteilung durch poröse Körper) vor der chemischen den Vorzug bieten, dass die Entwickelung in bequemster Weise zu regulieren ist und ohne Zusatz von Reagenzien vor sich geht, welche vielfach die zu untersuchenden Lösungen für die weitere Prüfung unbrauchbar machen.

Die ausgeführten Versuche bestätigten die Erwartungen und ermutigten mich, auf Grund dieses Prinzips für das Laboratorium und für Demonstrationen geeignet erscheinende Lampen zu konstruieren. Bereits im Frühjahr 1898 konnten solche gelegentlich den Besuchern des Instituts, sowie der hiesigen chemischen Gesellschaft vorgeführt werden.

Bei Verwendung von Platinelektroden hat man gegenüber der Anwendung von Druckgas und porösen Körpern den Vorteil einer leichteren Auswechselbarkeit der Salzlösungen, da diese von Metallelek-

troden leichter als aus den porösen Körpern durch Waschen zu entfernen sind.

Andererseits besitzt Platin für die Praxis den Nachteil der Kostspieligkeit und der Angreifbarkeit durch Chloride.

Kohleelektroden sind zwar widerstandsfähig und billig, aber sehr schwer auswaschbar. Bei der Elektrolyse ist man auf Wasserstoff und Sauerstoff zum Zerstäuben angewiesen, welche unter Umständen unerwünschte Veränderungen der Lösungen veranlassen können. Die Abscheidung von Bestandteilen mancher Elektrolyte ist weiter ein Umstand, mit welchem bei diesem Verfahren gerechnet werden muss. Insbesondere ist für gute Kühlung der zu untersuchenden Lösung Sorge zu tragen.

Für die Anwendung von Druckgas kommt, da die Kompressionswärme des Gases beim Eintritt desselben in die Flüssigkeit längst beseitigt ist, eine Erwärmung nur durch Bestrahlung und Leitung in Betracht, die man durch entsprechende Entfernung der Gefässe von der Flamme genügend mässigen kann. Bei der elektrolytischen Gasentwickelung kommt dazu aber noch die innere Erwärmung der Flüssigkeit beim Stromdurchgange. Trotz der allgemeinen Überlegenheit der Druckgasmethode wird sich das elektrolytische Verfahren wegen der grossen Bequemlichkeit seiner Handhabung doch für manche Fälle empfehlen.

Bei der Konstruktion der Apparate hat es sich erreichen lassen, dass dieselben einen bequemen Austausch des porösen Körpers gegen Elektroden gestatten und somit für beide Verfahren gebraucht werden können.

Versuche, dieselbe Kohle sowohl als porösen Körper wie auch als Elektrode zu benutzen, haben bisher nicht zu einem praktischen Ergebnis geführt. Übrigens würde der dadurch zu erreichende Vorteil nur gering sein.

Beschreibung des einfachen Apparates für Druckgaszerstäubung.

Der zu den Versuchen des Laboratoriums geeignete Apparat ist in Fig. 3 abgebildet. Auf einem Teclubrenner, *A*, mit grossem Fuss sitzt ein Gabelaufsatz *B*, welcher zwei leicht entfernbare und zu reinigende Brennertüllen, *C*, aus Messing, Nickel oder Eisen trägt. Unter der von dem Brenner gelieferten entleuchteten Doppelflamme ist auf verschiebbarem T-Stück, *D*, eine nach oben offene Porzellanküvette, *E*, durch Federn festgehalten, durch deren Tubus ein Zerstäubungsröhrchen, *F*, vermittelst Kautschukstopfen eingedichtet ist, während der andere Tubus ein Heberrohr, *G*, mit Quetschhahn zum Ablassen der Flüssigkeit führt. Die Porzellanküvette lässt sich selbst bei brennender Flamme bequem

entfernen, indem man sie samt ihrem Träger zwischen den Brennertüllen in die Höhe zieht. Um das T-Stück in seine frühere Stellung leicht zurückbringen zu können, ist der Untersatz trichterförmig erweitert. Das Zerstäubungsröhrchen ist an seinem offenen, aussen glasierten Ende mit einem Durit- oder Druckschlauch, *L*, verbunden.

Um das Zerstäubungsröhrchen jederzeit bequem auswechseln zu können, dient zum Anpressen der Gummischläuche die konische Überfangschraube *H*, *J*, welche auch in stärkerer Vergrösserung abgebildet ist.

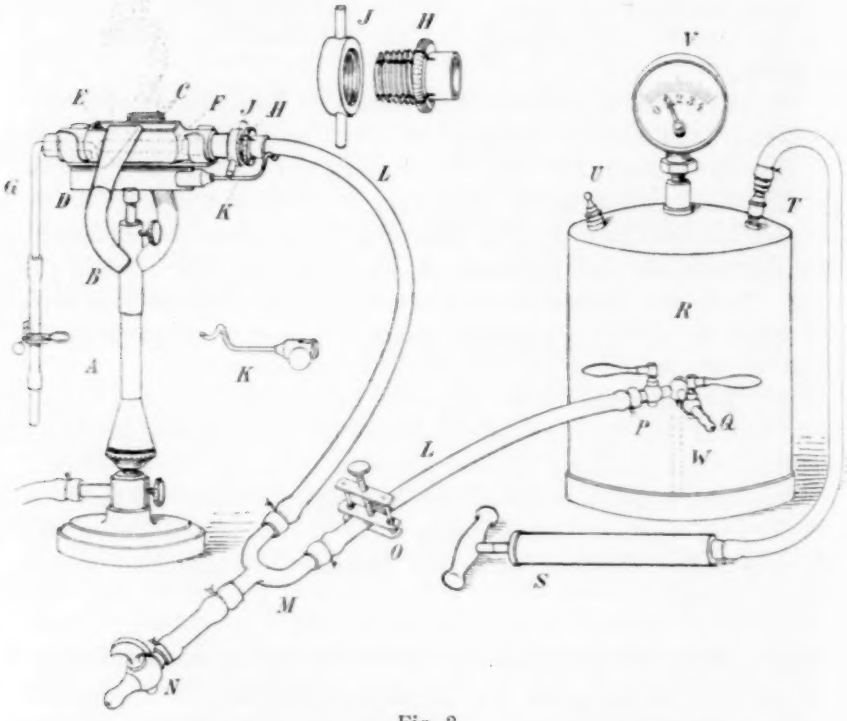


Fig. 3.
Einfache Spektrallampe mit Druckkessel. $^2/_3$ der wirklichen Grösse.

Der Druckschlauch *L*, welcher vom Halter *K* getragen wird, führt zum Gabelrohr *M*, welches seinerseits mit dem Ebonithahn *N* verbunden ist, passiert den Quetschhahn *O* und geht weiter zum Hahn *P* und Druckkessel *R*, zu dessen Füllung die Handluftpumpe *S* dient. Da der Verbrauch an Druckgas relativ gering ist, gestattet der Druckkessel trotz seiner Kleinheit die Beobachtung für längere Zeit. Der Kessel besteht aus starkem Zinkblech, besitzt ein Ventil *T* für die Luftzu-

führung, ein Sicherheitsventil U, welches etwa auf zwei Atmosphären eingestellt wird, ein Manometer V, und ausser Hahn P einen Hahn Q, welcher in Verbindung mit dem Röhrchen W gestattet, in den Kessel gelangte Flüssigkeit jederzeit nach aussen zu entlassen. Alle Verbindungen, welche Druck auszuhalten haben, mit Ausnahme der erwähnten Stelle H, J, sind durch Herumziehen einer Schlinge von Kupferdraht zu dichten, welcher durch Ausglühen weich gemacht worden ist.

Später werden noch andere Vorrichtungen zur Lieferung, Ansammlung und Aufbewahrung von Druckgasen beschrieben werden.

Als Zerstäubungsröhrchen werden gewöhnlich die mit „Schwachdruck" bezeichneten aus poröser Masse verwendet, welche nach dem Eintauchen in wässerige Flüssigkeiten das Gas bereits bei etwa 0·6—1·0 Atmosphären hindurchlassen. Will man besonders feine Gaszerteilung erzielen, so nimmt man die dichteren Röhrchen mit der Aufschrift „Starkdruck". Dieselben lassen in wässerigen Flüssigkeiten erst bei ca. 1·6—2·0 Atmosphären genügend Gas durchtreten.

Alkohol etc. ermöglichen grössere Verfeinerung der Gasentwickelung und verlangen Reduktion des Druckes auf etwa die Hälfte, um stürmische Entwickelung und Schaumbildung zu vermeiden.

Versuch mit der einfachen Spektrallampe.

Auf dem Brenner A bringt man das Gabelstück B, die gereinigten Ausströmungstüllen C, den T-Träger D sowie die Porzellanküvette E mit Abflussrohr G und Zerstäubungsrohr F so an, wie dies Fig. 3 zeigt.

Zur Befestigung des Zerstäubungsröhrchens F in der Küvette wird über den glasierten, offenen Teil desselben der durchbohrte Gummistopfen so weit vorgeschoben, dass nach Einpassen in die Küvette der poröse Teil ganz unter deren Öffnung zu liegen kommt. Der Gummistopfen soll so weit gelocht sein, dass er nicht stark an das Zerstäubungsröhrchen angepresst wird, anderenfalls lässt er sich zu schwer wieder entfernen. Um die Zerstäubungsröhrchen beim Abnehmen des Gummis nicht zu zerbrechen, ist es noch wichtiger, ein Verkleben des Gummischlauches L mit dem Röhrchen zu verhüten. Sicher geschieht dies durch Einlegen von Stanniol oder von Folie eines anderen geeigneten Metalles. Die Fig. 4 zeigt, a. wie man die Folie mit einem konischen Stift zum Trichter formt, b. wie derselbe in den Schlauch eingeführt wird, c. wie dieser über den Wulst des aus der Küvette genommenen Zerstäubungsröhrchens gestreift werden soll. Überstehendes Stanniol wird entfernt. Die Befestigung des Röhrchens in dem darüber gezogenen

Schlauch geschieht, indem man die Schraubenhülse *H* in der aus der Zeichnung Fig. 5 ersichtlichen Richtung über das Röhrchen schiebt, bis das Gewinde den Schlauch an der Stelle des Wulstes bedeckt, und die Schraubenmutter nicht zu stark festschraubt. Nun wird das Zerstäubungsröhrchen in die Küvette eingesetzt und durch den Halter *K* (in Rückansicht, Fig. 3, besonders gezeichnet) in horizontaler Lage festgehalten. Die Verbindung mit dem Druckkessel geschieht in der aus der Zeichnung, Fig. 3, ohne weiteres ersichtlichen Weise unter Sicherung mit weichem Kupferdraht.

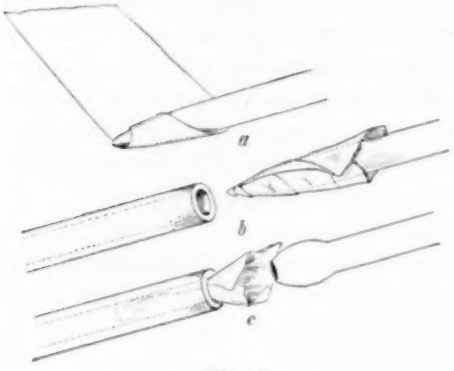


Fig. 4.
Auskleiden von Gummischlauch mit Stanniol.
1/2 der wirklichen Grösse.

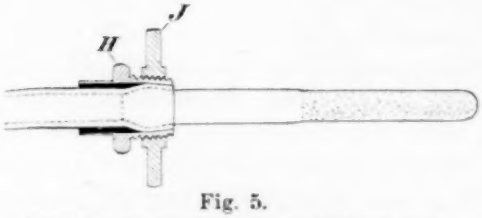


Fig. 5.
Befestigung des Zerstäubers im Druckschlauch durch Überfangschraube. 1/2 der wirklichen Grösse.

Nachdem der Zerstäuber in die Küvette eingesetzt, die Doppelflamme angezündet und ihre Luftzuführung so weit abgeschraubt ist, dass sie eben noch nichtleuchtend brennt, wird zunächst der Apparat auf Reinheit geprüft. Man füllt in die Küvette destilliertes Wasser, aber nur so weit, dass die oberste Rundung des Zerstäubers nicht ganz bedeckt ist, und pumpt nun bei geöffneten Hähnen *P* und *O* Luft in den Druckkessel, bis in der Küvette Gasentwickelung auf der Oberfläche der Flüssigkeit wahrnehmbar wird. Bleibt die Flamme nichtleuchtend, oder tritt bei der spektroskopischen Beobachtung nur die Natriumlinie mit mässiger Stärke auf, so wird zum Versuch geschritten.

Man lässt das Wasser aus der Küvette ab und füllt von der Substanzlösung bis zu demselben Niveau ein. Durch Regulieren des Quetschhahns *O*, bezw. durch einige Kompressionen der Luftpumpe lässt sich leicht ermitteln, ob durch vermehrte Gasentwickelung eine aufgetretene Färbung gesteigert werden kann.

Bei längerer Beobachtung muss gelegentlich Luft nachgepumpt wer-

den, oder man pumpt auf höheren Druck und reguliert die Gaszufuhr durch den Quetschhahn. Damit die Flüssigkeit sich nicht zu stark erwärmt, ist der obere Rand der Küvette einige Millimeter tiefer als die Brenneröffnung zu stellen. Steigt einmal die Temperatur über 50—60°, so zeigt sich an der Oberfläche Neigung zur Bildung von Schaum und grösseren Blasen, welche die Färbung beeinträchtigen. In solchem Falle zerteilt man die Blasen durch Rühren mit einem Platindraht oder Streichhölzchen, oder man unterbricht den Versuch zur Abkühlung auf kurze Zeit. Für Versuche von längerer Dauer werden später besondere Kühlvorrichtungen angegeben werden. Sollte sich nach langer Zeit die Flüssigkeit zu stark vermindern, so wird mit Wasser oder Salzlösung wieder aufgefüllt. Durch Öffnen des Hahnes *N* kann man zu jeder Zeit Druck ablassen und die Flamme entfärben. Nach beendigtem Versuch ist die Küvette alsbald zu entleeren.

Spektroskopische Beobachtung.

Zur spektroskopischen Prüfung der Flammenfärbung dient gewöhnlich ein Taschenspektroskop, am besten mit Skala versehen. Dasselbe wird in einem Trägerring des Stativs (Fig. 6) festgeschraubt. Der Trägerring ist so aufgelötet, dass auch bei Spektroskopen mit Skalenrohr eine Drehung des Spektroskops um 90° zur Beobachtung der Linien in horizontaler und vertikaler Richtung ausgeführt werden kann. Zur Beobachtung stellt man das Spektroskop in Flammenhöhe fest und sucht nun durch Drehen im Kugelgelenke die Flamme ab. Die Färbung ist am intensivsten an der Stelle, wo über der Küvette die beiden Flammen sich vereinigen; von dort zieht sich in der Richtung des Spektralspaltes ein leuchtender Streifen aufwärts. Man lasse sich nicht durch das Kohlenstoffspektrum (grüne und blaue Linien) täuschen, welches am inneren Teil der Bunsenflamme besonders bei stärkerem Luftzutritt sichtbar wird und sich schon durch grünblaue Flammenfärbung verrät. Befürchtet man eine Störung von dem Messing oder Nickel der Brennertüllen, so sind diejenigen aus Eisen zu verwenden. Nebenfärbungen können auch durch Substanzen veranlasst werden, welche von früheren Versuchen her den Brennertüllen anhaften und dann

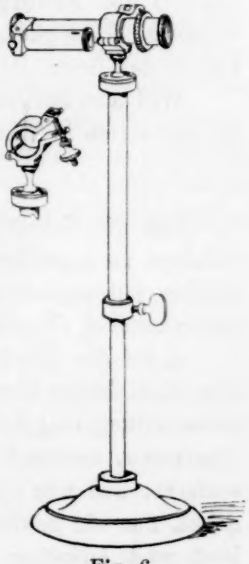


Fig. 6.
Stativ mit Spektroskop.
2/9 der wirklichen Grösse.

leicht durch Abspülen zu beseitigen sind. Sollte die Luft des Beobachtungsraumes mit färbenden Substanzen verunreinigt sein, so ergiebt sich das aus einer Fortdauer der Färbung auch nach Entfernung der Zerstäubungsvorrichtung. Um durch Nebenlicht nicht gestört zu werden, stellt man die Spektrallampe thunlichst vor einem dunklen Hintergrund auf.

Reinigung des Apparates.

Wurde bei der Vorprüfung keine farblose oder höchstens geringe Natriumfärbung zeigende Flamme erhalten, oder will man nach Versuchen mit färbenden Substanzen diese wieder ganz aus dem Apparat entfernen, so muss nicht nur die Küvette, sondern auch das Zerstäubungsröhrchen ausgewaschen werden. Zum Auswaschen kann jedes Lösungsmittel verwendet werden, gewöhnlich dient dazu Wasser. Nachdem der Quetschhahn hinter dem T-Rohr *M* geschlossen und die Flüssigkeit aus der Küvette abgelassen ist, wird diese mit destilliertem Wasser gefüllt und nun der Hahn *N* mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Durchsaugen von einigen Küvetten Wasser ist gewöhnlich ausreichend. Übertreten von Salzlösung in den hinteren Teil der Druckleitung wird verhindert durch den dicht hinter dem T-Rohr *M* vorhandenen Quetschhahn *O* und Abwärtsdrehen des T-Rohres. Für den Fall, dass einmal wässerige Flüssigkeit nach dem Druckkessel gelangen sollte, wird durch Öffnen des freien Hahnes *Q* die Flüssigkeit nach aussen entleert.

Will man das Zerstäubungsröhrchen nicht sofort auswaschen, so wird es einstweilen in Wasser gelegt und eventuell durch ein anderes ersetzt.

Zerstäubungserleichterung.

Um die Nebelbildung zu verfeinern, die Durchlässigkeit des Zerstäubers zu vermehren und die Färbungen zu erhöhen, wird der Zerstäuber mit organischer Flüssigkeit, gewöhnlich Äthylalkohol oder auch Methylalkohol (Zerstäubungserleichterer) getränkt.

a. Ist der Zerstäuber trocken, so wird derselbe in der Küvette mit dem Erleichterer übergossen, nach kurzer Zeit durch Druckluft die Gasentwickelung eingeleitet, aus der Küvette die überschüssige Flüssigkeit abgelassen, eventuell durch einmaliges Nachspülen mit Wasser weiter entfernt, und nun die zu untersuchende Flüssigkeit in die Küvette gegeben, um wie gewöhnlich geprüft zu werden. Die Gasentwickelung ist jetzt weit lebhafter und gestattet ein Arbeiten schon mit etwa der Hälfte des früheren Druckes. Durch Zuschrauben des Quetschhahnes wird eine zu starke Gasentwickelung gemässigt. Die Wirkung der Zerstäubungserleichterer dauert stundenlang, aber nur, wenn man dauernd

für mässige Gasentwickelung sorgt. Kürzere Unterbrechungen des Versuchs schaden nicht erheblich. Schliesslich muss durch Verdunsten im Gasstrom und durch Diffusion in die wässerige Lösung natürlich die Wirkung des Zerstäubungserleichterers verloren gehen. Eine neue Tränkung würde ohne Trocknen in der folgenden Weise geschehen können.

b. Ist der Zerstäuber mit Wasser getränkt, so übergiesst man ihn in der (eventuell zuvor entleerten) Küvette mit dem Erleichterer, bis er ganz davon bedeckt ist, und saugt diesen mit der Wasserstrahlpumpe, wie bei der Reinigung angegeben, so weit an, dass am T-Rohr *M* der Erleichterer nach der Strahlpumpe hin auszutreten beginnt, treibt sodann nach Abschluss des Ebonithahnes *N* den Überschuss des Erleichterers mit Druck in die Küvette zurück und entfernt ihn aus dieser durch Ablassen eventuell unter einmaligem Nachspülen mit Wasser. Die nun in die Küvette zu bringende Flüssigkeit wird wie gewöhnlich geprüft unter Berücksichtigung des vorhin (unter a.) Gesagten.

Statt einen Zerstäubungserleichterer (Äthyl- oder Methylalkohol) zu nehmen, welcher den Druck sehr stark herabsetzt, kann es in vielen Fällen genügend erscheinen, durch Alkohol-Wassermischungen geringere Reduktionen des Druckes zu erzielen. Dieses kann schon deswegen angenehm sein, weil plötzliche Steigerung der Gasentwickelung und damit starkes Schäumen vermieden wird. Ist bei der Vermischung der verdünnten Alkohollösung mit der betreffenden Salzlösung eine Ausscheidung nicht zu befürchten, so kann der wässerige Alkohol ohne weiteres zum Auswaschen benutzt werden, und ist dann ein besonderer Zusatz als Erleichterer nicht nötig. Hier mögen die Druckreduktionen angeführt werden, welche verschiedene Alkohol-Wassermischungen bei einem Starkdruckzerstäuber hervorgebracht haben. Eine normale Gasentwickelung wurde erhalten beim Tränken des Röhrchens

mit				bei 2 Atm.
5%	Alkohol	95%	Wasser	1·75 „
10	„	90	„	1·50 „
20	„	80	„	1·20 „
40	„	60	„	1·15 „
60	„	40	„	1·00 „
80	„	20	„	0·75 „
96	„	4	„	0·70 „
Absoluter Alkohol				0·65 „

Die durch Patente geschützten Apparate werden angefertigt und geliefert von der Firma Franz Hugershoff, Leipzig.

(Fortsetzung folgt.)

Zur Thermodynamik der Normalelemente.

Zweite Mitteilung.

Von

Ernst Cohen.

(Mit 1 Figur im Text.)

1. Es sollen in dieser Mitteilung noch einige Zusätze zu meiner vorigen Abhandlung über die Thermodynamik des Clarkelements gegeben werden, dann aber die Anwendung der in der genannten Abhandlung gegebenen Theorie auf das Westonnormalelement.

2. In der Theorie und der sich dabei anschliessenden Rechnung wurde beim Clarkelement die Annahme gemacht, dass dasselbe nach dem Schema:

$$Hg—Hg_2SO_4 \text{ — gesättigte Zinksulfatlösung — } Zn$$

zusammengesetzt war, während bei der Berechnung Messungen benutzt wurden, welche am Element:

$$Hg—Hg_2SO_4 \text{ — gesättigte Zinksulfatlösung — } Zn\text{-Amalgam}$$

ausgeführt worden waren. Das Amalgam hatte die Zusammensetzung[1]) $Zn : Hg = 1 : 9$ (Gewichtsteile).

Es könnte nun fraglich sein, ob man diese Elemente theoretisch in derselben Weise behandeln darf, als ob dieselben reines Zink als negativen Pol hätten.

Nun ist aber schon von Lindeck[2]) gezeigt worden, dass Zink und Zinkamalgam gegen die nämliche Zinksulfatlösung dieselbe Potentialdifferenz zeigen, sobald die Menge des Zinks im Amalgam ein gewisses Minimum (etwa 2 %) überschreitet.

Die Untersuchungen von Hockin und Taylor[3]) führen zu demselben Resultat.

Das in den Clarkelementen benutzte Zinkamalgam verhält sich somit elektromotorisch wie reines Zink.

---

[1]) Kahle, Wied. Ann. **51**, 205 (1894).

[2]) Wied. Ann. **35**, 311 (1888).

[3]) Journal of the Society of Telegraph-Engineers **7**, 282 (1879).

Dass die Gegenwart des Quecksilbers keinen Einfluss ausübt, ergiebt sich übrigens:

a. Aus Kahles Beobachtungen, welcher nachwies, dass Elemente, konstruiert mit einem amalgamierten Zinkstab, welcher nur sehr oberflächlich amalgamiert war, die nämliche E. K. besassen, wie die Amalgamelemente.

b. Aus Callendar und Barnes[1]) Mitteilungen, welche stets mit amalgamierten Zinkstäben arbeiteten und dieselbe E. K. fanden als bei den amalgamierten von Kahle.

Ich werde übrigens noch in dieser Abhandlung den direkten experimentellen Beweis erbringen, dass die früher gemachte Annahme vollkommen den Thatsachen entspricht.

3. Es schien mir wichtig, die obigen Thatsachen besonders hervorzuheben, da bei den Westonelementen die Verhältnisse wesentlich andere sind, und deren Nichtbeachtung zu groben Irrtümern Anlass geben würde.

Die Kadmiumelemente, für welche die genauen Messungen von Jaeger und Wachsmuth[2]) gelten, sind nach folgendem Schema aufgebaut:

$Hg—Hg_2SO_4$—gesätt. Kadmiumsulfatlösung—Kadmiumamalgam 14·3 %.

Nun verhält sich nach Jaegers Versuchen das hier benutzte Amalgam wesentlich anders in elektromotorischer Beziehung als das reine Kadmium[3]), wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 1.

Zusammensetzung der Amalgame		E. K. gegen das Amalgam von 14·3 % *Cd* Volt
% *Cd*	*Cd* : *Hg*	
1	1 : 100	— 0·021
2	2 : 100	— 0·013
5	5·3 : 100	fast 0
10	11·1 : 100	0
11·4	12·9 : 100	0 bis auf Hundertstel Millivolt
13·0	15·0 : 100	0
14·3	16·7 : 100 = 1 : 6	0
15·4	18·2 : 100 = 1 : 5½	0 bis + 0·001
20·0	25·0 : 100	+ 0·001 bis + 0·011 ansteigend mit der Zeit
Cd-Amalgam		0 bis ca. + 0·044
Cd rein		+ 0·051

[1]) Proc. Roy. Soc. **62**, 117 (1897).
[2]) Wied. Ann. **59**, 575 (1896).
[3]) Wied. Ann. **65**, 106 (1898).

4. Dieser Thatsache Rechnung tragend, stellt sich die Wärmetönung im Element beim Durchgang von 2×96540 Coulombs aus folgenden Summanden zusammen:

a. Es wird dem Kadmiumamalgam 1 g-Atom *Cd* entzogen (Wärmetönung W_1).

b. Das freigewordene Kadmium verbindet sich mit SO_4 des Hg_2SO_4 zu $CdSO_4$ (Wärmetönung W_2).

c. Das gebildete $CdSO_4$ entzieht der gesättigten Kadmiumsulfatlösung des Elements Wasser und bildet $CdSO_4.{}^8/_3 H_2O$, welches sich in der gesättigten Lösung zu Boden setzt (Wärmetönung W_3).

Die letztgenannte Umwandlung wird stattfinden nach der Gleichung:

$$CdSO_4 + \frac{{}^8/_3}{A - {}^8/_3} CdSO_4.AH_2O = \frac{A}{A - {}^8/_3} CdSO_4.{}^8/_3 H_2O, \qquad (1)$$

wo A die Anzahl der Molekeln Wasser vorstellt, welche sich neben einer Molekel $CdSO_4$ in der gesättigten Lösung befinden, bei der Temperatur, bei welcher das Element arbeitet.

Die Gesamtwärmetönung im Element beim Durchgang von 2×96540 Coulombs ist also:

$$W_1 + W_2 + W_3.$$

W_2 ist der Unterschied der Bildungswärme des $CdSO_4$ und Hg_2SO_4 und ergiebt sich zu $219900 - 175000 = 44900$ Kalorien.

Die Wärmetönung W_1 habe ich experimentell ermittelt. W_3, die Wärmetönung, die den Vorgang, welchen Gleichung (1) vorstellt, begleitet, habe ich aus Thomsens thermochemischen Daten berechnet. Ausserdem stellte Herr Holsboer, welcher demnächst eine ausführliche thermochemische Studie über das Kadmiumsulfat veröffentlichen wird, mir die von ihm ermittelten Zahlen zur Verfügung, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

α. Experimentelle Bestimmung der Wärmetönung, welche stattfindet, wenn dem Amalgam *Cd* 14·3 % 1 g-Atom *Cd* entzogen wird.

5. Ich habe diese Wärmetönung nicht auf thermochemischem, sondern auf elektrochemischem Wege ermittelt, nach einer Methode, welche sich in dem vorliegenden Falle als besonders geeignet erwies [1]).

Dazu wurde eine Kette nach folgendem Schema konstruiert:

Cd — verdünnte Lösung von Kadmiumsulfat — *Cd*-Amalgam (14·3 % *Cd*).

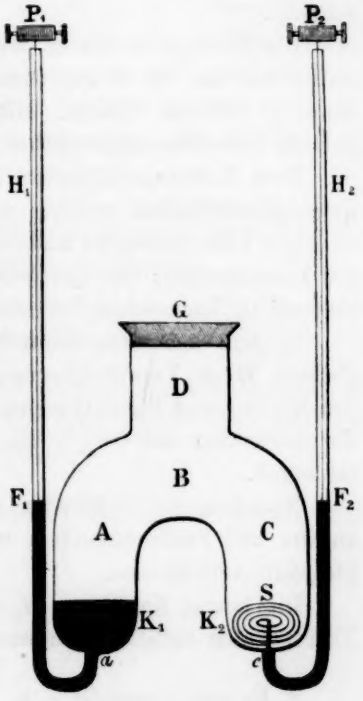
[1]) Vergl. Richards und Lewis, Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences **34** (Dezbr. 1898), 87; auch Diese Zeitschr. **28**, 1 (1899).

Wird in dieser Kette der Strom geschlossen, so wird sich *Cd* von der *Cd*-Elektrode zum Amalgam begeben.

Unter Anwendung der Gibbs-v. Helmholtzschen Gleichung:

$$E = \frac{E_c}{n\varepsilon_0} + T\,\frac{dE}{dT} \qquad (2)$$

können wir durch Bestimmung der E. K. dieser Kette und Ermittelung des Temperaturkoëffizienten bei der Temperatur T den Wert für E_c finden, d. i. die Wärmetönung, welche stattfindet, wenn sich 1 g-Atom *Cd* in dem Amalgam löst. Dieser Wert ist nun gerade derjenige, den wir suchen mit entgegengesetztem Vorzeichen.



6. Das bei diesen Versuchen verwendete Element hatte nebenstehende Form. Die Schenkel ACD haben einen Durchmesser von 2 cm. In A befindet sich das Amalgam K_1, welches warm eingegossen wird und dann in die Kapillare aF_1H_1 aufsteigt. Vorher ist in dieselbe sowie in F_2 ein Platindraht getaucht, welcher mittels der Polschrauben P_1 und P_2 die Zuleitung darstellt. F_2 ist bei c geschlossen; es ist dort eine Platinspirale S eingeschmolzen, welche etwa 1 cm in C hineinragt. Diese Spirale ist von dem metallischen, galvanisch abgeschiedenen Kadmium K_2 völlig eingeschlossen. In H_2F_2 wird mittels eines Kapillartrichters Quecksilber gegeben, welches den Kontakt zwischen der Spirale und dem Platindraht P_2H_2 bildet. Durch leises Klopfen werden etwa vorhandene Luftblasen aus der Kapillare bei c ausgetrieben. $ABCD$ wird mit verdünnter Kadmiumsulfatlösung angefüllt; G ist der Gummipfropfen, welcher das Element abschliesst.

7. Das metallische, krystallinische Kadmium, das die eine Elektrode der Kette bildete, wurde folgendermassen dargestellt[1]):

[1]) Richards und Lewis, loc. cit.

200 g krystallisiertes reinstes Kadmiumsulfat (von Merck in Darmstadt) wurde in warmem Wasser gelöst, mit starkem Ammoniak gefällt, der Niederschlag durch weiteren Zusatz von Ammoniak in Lösung gebracht und auf etwa 600 ccm verdünnt. Diese Lösung wurde nun zwischen Platinelektroden von etwa 55 ccm bei einer Spannung von 6 bis 8 Volt und einer Stromstärke von 4 bis 5 Ampère zersetzt. Dabei scheidet sich das Kadmium an der negativen Elektrode in der Form eines feinen Netzwerkes dünner, schön geformter Nadeln aus. Man belässt das ausgeschiedene Metall in der Lösung, bis sich eine genügende Menge ausgeschieden hat, und wäscht es sodann mit sehr verdünnter Schwefelsäure, darauf mit Wasser, bis dieses nicht mehr mit Kongorot reagiert.

Die Lösung, welche in dem Element als Elektrolyt benutzt wurde, stellte ich dar durch Auflösung von 200 g krystallisiertem Kadmiumsulfat in 500 ccm Wasser. Mit dieser Lösung wurde das elektrolytisch gefällte Kadmium abgewaschen und in derselben auch aufbewahrt.

Zwei Kadmiumelektroden, in dieser Weise dargestellt, zeigten einen Potentialunterschied, welcher geringer war als 0·00001 Volt.

Das 14·3-prozentige Kadmiumamalgam bereitete ich durch Abwägen der Komponenten; das Quecksilber war mit Merkuronitrat gereinigt und zweimal in Vacuo destilliert worden.

In dem benutzten Kadmium (von Merck) konnte ich auf analytischem Wege Verunreinigungen nicht nachweisen, während auch der von Mylius und Funk[1]) angegebene Versuch, mittels welchem man noch die Gegenwart von 0·01 % Zink nachweisen kann, ein negatives Resultat ergab.

Nachdem die Elektroden und die Lösung[2]) in dem Element sich an Ort und Stelle befanden, wurde dasselbe mittels eines Kautschukpfropfens verschlossen.

Die langen Kapillaren H_1 und H_2 ermöglichen es, das Element im Thermostaten vollständig unterzutauchen.

8. Es wurde nun die E. K. der Kette, von welcher ich zur Kontrolle zwei Exemplare I und III anfertigte, bei 0·0° und 25·5° bestimmt.

Der Thermostat für 0° bestand aus einem mit Wolle isolierten, rotkupfernen Cylinder, in welchem sich eine Mischung von Wasser und sehr fein gestossenem Eis befand.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 157 (1897).

[2]) Dieselbe war bei 0° noch weit von ihrer Sättigung entfernt.

Nur bei sehr kräftigem Rühren mit drei Schrauben, welche sich in verschiedenen Höhen in dem Cylinder befanden, und welche von einem Heinricischen Heissluftmotor angetrieben wurden, war es möglich, an allen Stellen des Thermostaten die Temperatur auf 0·0° zu erhalten.

Das benutzte Thermometer war in $^1/_{10}{}^0$ geteilt und mit einem Normalinstrument, von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrolliert, verglichen worden. Bei 25·0° wurde die Temperatur mit Schwankungen von 0·03° mittels eines Toluolregulators konstant gehalten.

Die E. K. wurde durch Kompensation nach Poggendorff gemessen. Als Nullinstrument benutzte ich ein empfindliches Thomsonsches Spiegelgalvanometer mit Skala, als Arbeitselement einen kleinen Akkumulator, als Normalelement ein Westonelement und zwei Clarks, welche fortwährend in dem Thermostaten bei 25·0° blieben[1]).

Nach jeder Messung wurde der Akkumulator mit dem Westonelement verglichen.

9. In erster Linie wurde das Verhältnis zwischen dem Weston und den beiden Clarks A und B bei 25·0° festgestellt:

$$\frac{\text{Clark}\,A_{25\cdot0^\circ}}{\text{Weston}_{25\cdot0^\circ}} = 1\cdot3942 \qquad \frac{\text{Clark}\,B_{25\cdot0^\circ}}{\text{Weston}_{25\cdot0^\circ}} = 1\cdot3942.$$

Setzen wir die E. K. der Clarks bei 25·0° = 1·4202 Volt, so ergiebt sich diejenige des Weston bei 25·0° zu 1·0185 Volt, während die Reichsanstalt dafür 1·0184 Volt angiebt.

10. Nun wurde die E. K. der Ketten I und III bei 25·0°, resp. 0·0° bestimmt.

Tabelle 2.

E. K. bei 25·0° der Kette Cd — $CdSO_4$-Lösung — Cd-Amalgam 14·3% Cd in Volts.

Datum	Nr. I	Datum	Nr. III
$^2/_6{}^{00}$ 4 U. p. m.	0·04998	$^5/_6{}^{00}$ 3 U. 45 p. m.	0·04989
4 U. 30	0·04995		
5 U. 10	0·04999		
$^4/_6{}^{00}$ 12 U. 25 p. m.	0·04995		
Im Mittel	0·04997	Im Mittel	0·04989

[1]) Siehe meine Abhandlung: Diese Zeitschr. **34**, 69 (1900).

Tabelle 3.

E. K. bei 0·0° der Kette Cd — $CdSO_4$-Lösung — Cd-Amalgam 14·3% Cd in Volts.

Datum	Nr. I.	Datum	Nr. III
2/6 00 1 U. 50 p. m.	0·05571	5/6 00 4 U. 50 p. m.	0·05571
2 U. 25	0·05571	5 U. 24	0·05581
2 U. 50	0·05571		
4/6 00 11 U. 15 a. m.	0·05591		
11 U. 50	0·05591		
Im Mittel	0·05579	Im Mittel	0·05576

Als Mittel ergiebt sich also:

E. K. bei 0·0° 0·05577 Volt

K. K. bei 25·0° 0·04993 „

Der mittlere Temperaturkoëffizient[1]) der E. K. stellt sich somit auf:

$$\frac{0{\cdot}04993 - 0{\cdot}05577}{25} = -0{\cdot}000233 \text{ Volt.}$$

11. Dieses Ergebnis lässt sich nun in sehr willkommener Weise durch Jaegers[2]) Messungen an einem dergleichen Element kontrollieren. Derselbe hatte die E. K. auf 0·051 Volt bestimmt, ohne indes die zugehörige Temperatur anzugeben.

Berechnet man aus meinen obigen Versuchen die Temperatur, bei welcher die E. K. = 0·051 Volt ist, nach folgender Gleichung:

$$E_t = E_{25} + (25 - t)\ 0{\cdot}000233,$$

so ergiebt sich: $t = 20°$.

Auf meine diesbezügliche Anfrage war Herr Jaeger so freundlich, mir mitzuteilen, dass seine Versuche thatsächlich bei etwa 20° ausgeführt worden waren.

12. Setzen wir nun die für E und $\frac{dE}{dT}$ gefundenen Werte in die Gleichung (2) auf Seite 613 ein und berechnen E_c bei 18°, so finden wir:

$$E = 0{\cdot}0515;\ \frac{dE}{dT} = -0{\cdot}000233;\ T = 291.$$

$$E_c = 2(0{\cdot}0515 + 291 \times 0{\cdot}000233)\,22782 \text{ Kalorien}$$

$$E_c = +5436 \text{ Kalorien.}$$

Die Wärmetönung, welche eintritt, wenn 1 g-Atom Cd dem Kadmiumamalgam 14·3% Cd entzogen wird, ist nun:

$$W_1 = -5436 \text{ Kalorien}^3).$$

[1]) Spätere Versuche, siehe nachstehende Abhandlung, ergaben, dass der Temperaturkoëffizient der Kette zwischen 0° und 25° konstant ist.

[2]) Wied. Ann. 65, 106 (1898).

[3]) Zur Feststellung der Wärmetönung, welche stattfindet, wenn 1 g-Atom Zink dem Zinkamalgam im Clarkelement entzogen wird (vergleiche Seite 613), habe

β. Bestimmung der Wärmetönung W_3.

13. Es gilt hier die Bestimmung der Wärmetönung der Reaktion, welche durch die Gleichung:

$$CdSO_4 + \frac{^8/_3}{A - ^8/_3}\ CdSO_4 . A\,H_2O = \frac{A}{A - ^8/_3}\ CdSO_4 . {}^8/_3\,H_2O$$

vorgestellt wird.

Der Wert von A lässt sich den Löslichkeitsbestimmungen von Mylius und Funk[1]) und Kohnstamm und Cohen[2]) entnehmen, welche zu fast identischen Ergebnissen geführt haben.

Bei 18° ist $A = 15{\cdot}17$.

Dann wird also die obige Gleichung:

$$CdSO_4 + 0{\cdot}212\ (CdSO_4 . 15{\cdot}17\,H_2O) = 1{\cdot}212\ CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O \qquad (3).$$

Lösen wir die Systeme zu beiden Seiten des Gleichheitszeichens in so viel Wasser auf, dass zu beiden Seiten die Endkonzentration $CdSO_4 - 400\,H_2O$ erreicht wird, so lässt sich W_3 berechnen.

Nun entnehme ich den Zahlen von Herrn Holsboer:

Verdünnungswärme:

$CdSO_4 .\ 13{\cdot}6\ H_2O - CdSO_4 .\ 30\ H_2O$	$=+1034$	Kal.
$CdSO_4 .\ 15{\cdot}6\ H_2O - CdSO_4 .\ 20{\cdot}6\,H_2O$	$=+\ 405$	„
$CdSO_4 .\ 20{\cdot}6\ H_2O - CdSO_4 .\ 30{\cdot}6\,H_2O$	$=+\ 285$	„
$CdSO_4 .\ 30{\cdot}6\ H_2O - CdSO_4 .\ 50{\cdot}8\,H_2O$	$=+\ 231$	„
$CdSO_4 .\ 50\ H_2O - CdSO_4 .100\ H_2O$	$=+\ 220$	„
$CdSO_4 .100\ H_2O - CdSO_4 .200\ H_2O$	$=+\ 171$	„
$CdSO_4 .200\ H_2O - CdSO_4 .400\ H_2O$	$=+\ 108$	„

Hieraus ergiebt sich die Verdünnungswärme von:

$CdSO_4 .\ 15{\cdot}17\,H_2O - CdSO_4 .\ 20{\cdot}6\,H_2O = \frac{405}{5}\,0{\cdot}43 + 405 =$	$+\ 440$	„
$CdSO_4 .\ 20{\cdot}6\ H_2O - CdSO_4 .\ 30{\cdot}6\,H_2O =$	$+\ 285$	„
$CdSO_4 .\ 30{\cdot}6\ H_2O - CdSO_4 .\ 50\ H_2O =$	$+\ 222$	„
$CdSO_4 .\ 50\ H_2O - CdSO_4 .400\ H_2O =$	$+\ 499$	„
Verdünnungswärme $CdSO_4 .\ 15{\cdot}17\,H_2O - CdSO_4 .400\ H_2O =$	$+1446$	„

ich auf vollständig analogem Wege E_c des Elements:

Zink — Verdünnte Zinksulfatlösung — Zinkamalgam 1 : 9

ermittelt. Es ergab sich dabei die E. K. bei 0·0° zu 0·000488 Volt
bei 25·0° zu 0·000570 Volt

somit: $\frac{dE}{dT} = +0{\cdot}00000328$ Volt

und: $E_c = 9$ Kalorien.

Die gesuchte Wärmetönung stellt sich also auf -9 Kalorien, d. h. ist praktisch Null, wie auch oben betont wurde.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 824 (1897). [2]) Wied. Ann. **65**, 344 (1898).

Es ist nun ferner die:

Lösungswärme des $CdSO_4$—$CdSO_4.400H_2O$ = + 10740 Kalorien
(Thomsen, Thermochem. Unters. III, 201.)

und die Lösungswärme des $CdSO_4.{}^8/_3H_2O$—$CdSO_4.400H_2O$ = + 2660 Kal.
(Thomsen, loc. cit.).

Dann ist also:

$$W_3 = 10740 + 0{\cdot}212 \times 1446 - 1{\cdot}212 \times 2660 = + 7822 \text{ Kalorien.}$$

Die gesamte Wärmetönung, welche bei 18° in der Westonkette beim Durchgang von 2×96540 Coulombs stattfindet, ist nun:

$$E_c = W_1 + W_2 + W_3 = - 5436 + (219900 - 175000) + 7822 = + \mathbf{47286} \text{ Kalorien.}$$

14. Dieser Wert muss nun mit demjenigen, welcher sich für E_c aus den elektrischen Messungen von Jaeger und Wachsmuth ergiebt, verglichen werden.

Sie finden bei $t°$:

$$E_t = 1{\cdot}0186 - 0{\cdot}000038\,(t-20) - 0{\cdot}00000065\,(t-20)^2 \text{ Volt,}$$

also bei 18°: $E = 1{\cdot}0186$ Volt

und: $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18° \text{ C.}} = - 0{\cdot}0000354$ Volt.

Somit: $E_c = + \mathbf{47880}$ Kalorien,

welcher Wert mit dem thermodynamisch berechneten + **47286** Kalorien in bester Übereinstimmung ist.

15. Zusammenfassend, sehen wir, dass die Vorstellung, welche bis dahin von dem Reaktionsmechanismus der Westonkette gegeben wurde, und welche durch die Gleichung:

$$Cd + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2Hg + CdSO_4$$

dargestellt wird, auch hier zu völlig falschen Resultaten führen würde.

Nach Obigem ist diese Gleichung durch die folgenden zu ersetzen:

$$Cd\text{-Amalgam} \rightleftarrows Cd + Hg\ ^1) \text{ und:}$$

$$Cd + \frac{{}^8/_3}{A - {}^8/_3}\,(\underset{\text{flüssig}}{CdSO_4.AH_2O}) + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2Hg + \frac{A}{A - {}^8/_3}\,\underset{\text{fest}}{CdSO_4.{}^8/_3H_2O}.$$

---

[1]) Diese Gleichung giebt vorläufig nur die schematische Vorstellung der Umsetzung des Amalgams. Die richtige quantitative Gleichung kann erst gegeben werden, wenn das Verhalten der Kadmiumamalgame näher studiert worden ist. (Vergl. meine nachstehende Abhandlung über das Westonkadmiumelement.)

Amsterdam, Chemisches Universitätslaboratorium, Juni 1900.

Die Metastabilität des Weston-Kadmiumelements und dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement.

Von

Ernst Cohen.

(Mit 3 Figuren im Text.)

1. Die bekannten grossen Unbequemlichkeiten, zu welchen der grosse Temperaturkoëffizient (1 Millivoltgrad) des Clarkschen Normalelements Anlass giebt, wenn es sich um genaue Messungen handelt, haben dazu geführt, dass Jaeger und Wachsmuth sich in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit dem Studium eines Elements befasst haben, welches diese Nachteile nicht besass.

Bekanntlich ist aus ihren langwierigen Untersuchungen[1]) im Jahre 1896 die Konstruktion eines Normalelements folgender Form hervorgegangen:

Kadmiumamalgam 14·3% *Cd*—gesätt. Kadmiumsulfatlösg.—Hg_2SO_4—*Hg*.

Dieses Element besitzt nach Jaeger und Wachmuths Mitteilung alle vortrefflichen Eigenschaften des Clarks was Konstanz und Reproduzierbarkeit betrifft, hat aber einen Temperaturkoëffizienten, welcher etwa 25 mal kleiner ist als derjenige des Clarks. Die Veränderlichkeit der E. K. beträgt pro Grad Celsius etwa $^4/_{1000}$ %, während dieser Wert beim Clark $^1/_{10}$ % erreicht.

Thermostaten werden selbst bei sehr genauen Messungen überflüssig, ein nicht zu unterschätzender Vorteil, wo auch die Technik vielfach Normalelemente benutzt.

2. Die Abhängigkeit der E. K. von der Temperatur wurde durch folgende Formel festgelegt:

$$E_t = E_{20} - 3{\cdot}8 \times 10^{-5}(t - 20) - 0{\cdot}065 \times 10^{-5}(t-20)^2 \text{ Volt};$$

doch gaben die Autoren an, dass manche der von ihnen untersuchten Elemente nicht auf dieser Kurve blieben, sondern bei niederer Tempe-

[1]) Wied. Ann. 59, 575 (1896).

ratur gewisse Unregelmässigkeiten zeigten; die abweichenden Elemente besassen nämlich eine grössere E. K. als die übrigen (etwa 1 Millivolt bei 0°).

3. Vor einigen Jahren habe ich nun hinsichtlich dieser Abweichungen in Gemeinschaft mit Herrn Kohnstamm das Verhalten des Kadmiumsulfats näher studiert und nachgewiesen[1]), dass der Temperaturkoëffizient der Löslichkeit des $CdSO_4.{}^8/_3 H_2O$ bei etwa 15° eine plötzliche Änderung erfährt.

Löslichkeitsbestimmungen, welche mit grosser Sorgfalt ausgeführt waren, ergaben folgende Zahlenwerte:

Tabelle 1.

Temperatur	g $CdSO_4$ gelöst in 100 g Wasser			
	I	II	III	Mittel
0·0°	75·52	—	—	75·52
5·0	75·69	75·61	—	75·65
7·0	75·73	—	—	75·73
9·0	75·84	75·87	—	75·85
11·5	75·98	75·90	—	75·94
13·0	76·00	76·07	—	76·04
15·0	76·11	76·14	76·09	76·11
16·0	76·16	—	—	76·16
17·0	76·14	76·12	—	76·13
18·0	76·13	76·15	—	76·14
19·0	76·18	76·18	—	76·18
25·0	76·82	76·78	76·84	76·79

Diese Bestimmungen konnten damals durch die gleichzeitig von Mylius und Funk in der Reichsanstalt ausgeführten Versuche[2]) kontrolliert werden. Beim Vergleich entsteht nachstehende kleine Tabelle.

Tabelle 2.

Temperatur	*Mylius* und *Funk*	*Kohnstamm* und *Cohen*
0°	75·47	75·52
10°	76·00	75·90
15°	76·06	76·11

Fig. 1 ist mit Hilfe obiger Daten gezeichnet worden.

Das $CdSO_4.{}^8/_3 H_2O$ erleidet also bei etwa 15° eine Änderung; dieselbe konnte damals auch dilatometrisch verfolgt werden.

Es wurden nun die von Jaeger und Wachsmuth in der E. K. der betreffenden Elemente beobachteten Abweichungen erklärt, indem man annahm, dass das $CdSO_4.{}^8/_3 H_2O$, dessen Löslichkeitskurve durch SCD dargestellt wird, ziemlich hartnäckig metastabil bleibt. Mit der

[1]) Wied. Ann. **65**, 304 (1898). [2]) Ber. d. d. Chem. Ges. **30**, 824 (1897).

grösseren Löslichkeit der metastabilen Phase (Kurve P_1S) korrespondiert dann eine kleinere E. K. der Elemente, in welchen dieser Körper als Bodenkörper zugegen ist.

Wandelt sich das Salz in die stabile Phase um (Kurve $APBS$), so fällt die Löslichkeit, und damit steigt die E. K. der betreffenden Elemente.

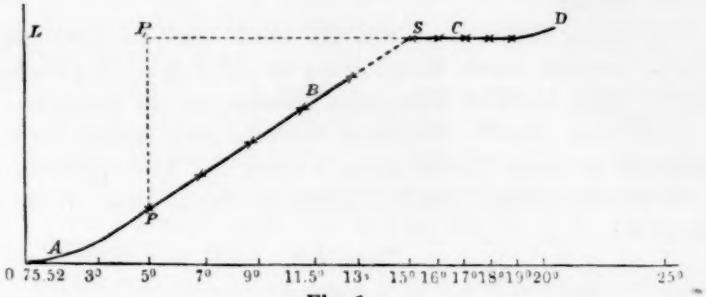


Fig. 1.

Gegen diese Auffassung haben sich seit der genannten Veröffentlichung keine Schwierigkeiten geltend gemacht. Im Gegenteil, Barnes[1]) schliesst sich in seinen soeben erschienenen Untersuchungen über das Westonelement dieser Auffassung an. Indessen will ich doch darauf hinweisen, dass es mir immer sonderbar vorkam, dass ein so geringer Löslichkeitsunterschied, wie derjenige, welcher hier zwischen der stabilen und metastabilen Phase besteht, zu so bedeutenden Differenzen der E. K. führen könnte.

Am Ende unserer Abhandlung fassten wir die erhaltenen Ergebnisse dahin zusammen, dass das Westonelement in der Form, welche von der Reichsanstalt empfohlen worden ist, d. i. also die, wo sich $CdSO_4.{}^8/_3 H_2O$ als Bodenkörper in dem Element befindet, nicht unterhalb 15° benutzt werden darf.

Meine Untersuchungen über die Thermodynamik der Normalelemente[2]) führten mich wieder auf das Westonelement zurück, das jetzt in einer anderen Richtung ausführlich untersucht wurde. Die diesbezüglichen Ergebnisse sollen in dieser Abhandlung zur Mitteilung gelangen.

4. Zur Bestimmung der Wärmetönung, welche eintritt, wenn dem in den Westonelementen benutzten Amalgam $Cd : Hg = 1 : 6$ ein g-Atom Cd entzogen wird, konstruierte ich (siehe die vorstehende Abhandlung) einige Elemente nach dem Schema:

[1]) The Journal of physical Chemistry, May 1900.
[2]) Diese Zeitschrift **34**, 62 (1900).

Cd—verdünnte $CdSO_4$-Lösung—*Cd*-Amalgam (14·3 % *Cd*).

Die verwandte $CdSO_4$-Lösung war bei 0·0° noch vollkommen ungesättigt; es konnten somit bei dieser Temperatur keine Krystalle zur Ausscheidung gelangen.

Über die Konstruktion der betreffenden Elemente und die dabei benutzten Materialien ist in der vorstehenden Abhandlung ausführlich berichtet worden.

Von diesen Ketten I, II und III wurde nun bei 25·0° und 0·0° die E. K. bestimmt durch Einschaltung in die Poggendorffsche Kombination. Auch hierüber findet man Näheres an der genannten Stelle.

Das Westonelement, welches als Normalelement benutzt wurde, stand fortwährend in einem Thermostaten, welcher auf 25·0° gehalten wurde.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die in dieser Weise gefundenen E. K.:

Tabelle 3.

E. K. bei 25·0°.

Nr. I.			Nr. II.			Nr. III.		
Datum		E. K. in Volt	Datum		E. K. in Volt	Datum		E. K. in Volt
2/6.	4 U.	p. m. 0·04998	2/6.	4 U. 0	p. m. 0·04999	5/6.	3 U. 45	p. m. 0·04989
	4 „ 30	0·04995		4 „ 30	0·04992			
	5 „ 10	0·04999		5 „ 10	0·04992			
4/6.	12 „ 25	0·04995	4/6.	12 „ 25	0·04995			
		Mittel 0·04997			Mittel 0·04992			Mittel 0·04989

E. K. bei 0·0°.

Nr. I.			Nr. II.			Nr. III.		
2/6.	1 U. 50	p. m. 0·05571	2/6.	1 U. 50	p. m. 0·05520	5/6.	4 U. 50	p. m. 0·05571
	2 „ 25	0·05571		2 „ 25	0·05408		5 „ 24	0·05581
	2 „ 50	0·05571		2 „ 50	0·05347			
4/6.	11 „ 15	0·05591	4/6.	11 „ 15	0·05082			
	11 „ 50	0·05591		11 „ 50	0·05092			
		Mittel 0·05579						Mittel 0·05576

Zu dieser Tabelle ist noch zu bemerken, dass die Elemente I und II vom 2/6. — 4/6. in Eis aufbewahrt wurden. Dann wurden sie am 4/6. erst bei 0·0°, darauf bei 25·0° gemessen.

Das Ergebnis dieser Messungen ist also, dass, während I, II und III bei 25·0° genau dieselbe E. K. besitzen:

E. K. von I = 0·04997 Volt
„ „ II = 0·04992 „
„ „ III = 0·04989 „

bei 0·0° ein grosser Unterschied in dem Verhalten zwischen I und III einerseits und II andererseits eingetreten ist. Bei dieser Temperatur ist:

E. K. von I: 0·05579 Volt
„ „ III: 0·05576 „
„ „ II: 0·05092 „

Man beachte ferner, dass, während I und III sofort nach Abkühlung von 25·0° auf 0·0° ihren definitiven Endwert annahmen, dieser Wert bei II erst nach einigen Tagen erreicht wurde.

5. Die beschriebenen Beobachtungen führten mich sofort zur Vermutung, dass das im Element benutzte *Cd*-Amalgam (14·3 % *Cd*) ein metastabiles Gebilde ist[1]).

Diese Auffassung schien wohl im Gegenspruch zu Jaegers Mitteilung[2]), dass die Amalgame des Kadmiums, welche 5—15 % *Cd* enthalten, in ihrem elektromotorischen Verhalten bis auf $^1/_{100}$ Millivolt unveränderlich sind, aber es waren andererseits so viele Thatsachen vorhanden, welche hiergegen sprachen, dass ich die Untersuchung in dieser Richtung weitergeführt habe.

Wir werden dann auch sehen, dass Jaegers Auffassung den Thatsachen nicht entspricht, und wir werden den Grund kennen lernen, warum er die Veränderlichkeit des Amalgams 14·3 % *Cd* nicht hat konstatieren können.

6. Ich versuchte nun, in erster Linie die Temperatur zu finden, bei welcher das verschiedene elektromotorische Verhalten der Elemente I (und III), resp. II eintrat. Es wurde in dieser Absicht die E. K. von I und II bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0·0 und 25·0° gemessen.

Tabelle 4.

Kette I			Kette II		
Temp.	Zeit	E. K. in Volt	Temp.	Zeit	E. K. in Volt
0·0°	9 U.	0·0559[3])	0·0°	9 U. 10	0·0509
	10 U. 30	0·0559		10 U. 40	0·0509
5·0°	11 U. 7	0·0549	5·0°	11 U. 12	0·0515
	30	0·0549		35	0·0515
10·0°	12 U. 0	0·0536	10·0°	12 U. 10	0·0517
	17	0·0536		22	0·0517
15·0°	12 U. 47	0·0524	15·0°	12 U. 52	0·0517
	2 U. 20	0·0524		2 U. 30	0·0517
20·0°	3 U. 10	0·0513	20·0°	3 U. 15	0·0510
	45	0·0513		50	0·0510
25·0°	5 U. 15	0·0501[3])	25·0°	5 U. 20	0·0501
	50	0·0501		6 U. 0	0·0501

[1]) Denkbar wäre es noch, dass das metallische Kadmium, welches die negative Elektrode der Elemente bildet, innerhalb des betreffenden Temperaturintervalls metastabil wäre (analog dem Zinn). Indes haben besonders dazu angestellte Versuche ergeben, dass dies nicht der Fall ist.

[2]) Wied. Ann. **65**, 107 (1898).

[3]) Diese Messungen fanden sechs Tage, nachdem das Element zusammengesetzt worden war, statt. Wie man sieht, ist die E. K. in dieser Zeit etwa 0·0002 V. gestiegen. Vergl. Richards und Lewis, Diese Zeitschr. **28**, 1 (1899).

Fig. 2 stellt diese Beobachtungen graphisch dar. Die Ordinaten sind E. K., die Abscissen Temperaturen.

Die beiden Kurven schneiden sich bei etwa 23°.

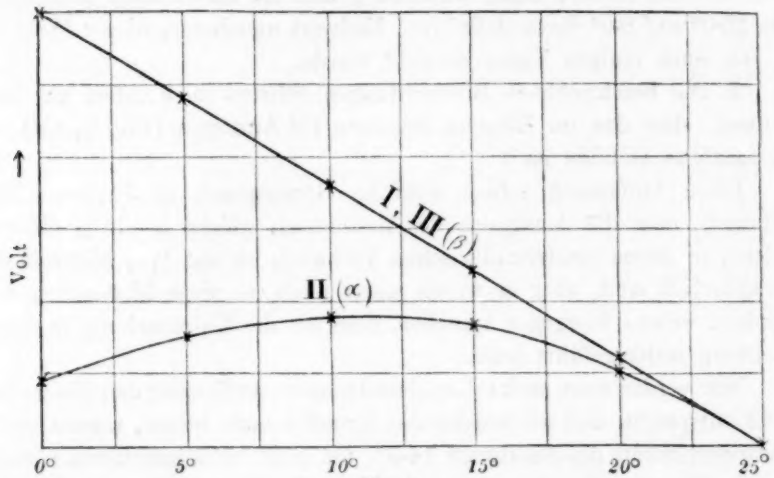


Fig. 2.

Hieraus ergiebt sich, dass das Kadmiumamalgam (14·3% *Cd*), welches sich in den Ketten I und III befindet, unterhalb 23° metastabil ist[1]).

7. Da diese Thatsache, wie sich später ergeben wird, von grosser Bedeutung ist für die Frage der Brauchbarkeit des Westonelements als Normale der E. K., so habe ich dieselbe auch auf anderem Wege sichergestellt.

Das benutzte 14·3% Kadmiumamalgam wurde in ein Dilatometer gegeben, welches weiter mit Petroleum als Messflüssigkeit angefüllt wurde.

Dass das Amalgam sich bei 0·0° thatsächlich nicht im Gleichgewicht befand, zeigen folgende Beobachtungen bei dieser Temperatur.

Tabelle 5.

Zeit in Stunden	Höhe der Flüssigkeit in der Kapillare
0	107
$2^1/_2$	99
4	96
$4^3/_4$	94
$5^3/_4$	92
$6^2/_3$	91
24	71
48	55
72	40

[1]) Vergleiche die Note auf S. 625.

Es findet somit bei 0·0° eine Umwandlung im Amalgam statt, welche von einer Volumabnahme begleitet ist.

8. Aus den elektrischen Messungen wird nun auch ersichtlich, warum Jaeger, welcher nach freundlicher Privatmitteilung (siehe vorstehende Abhandlung) seine Messungen bei etwa 20° ausgeführt hat, die vorliegende Metastabilität des Amalgams nicht beobachtet hat. Es liegt ja diese Temperatur so nahe bei 23°, dass eine Umwandlung erst nach sehr langer Zeit hätte beobachtet werden können.

Anscheinlich waren die Amalgamelektroden der Elemente I, II und III in vollkommen identischer Weise hergestellt, und dennoch hatte sich die Elektrode in II in die stabile Form umgewandelt. Dass die Umwandlung häufig ganz spontan eintritt, zeigt sich wohl deutlich in der Thatsache, dass von drei Elementen eins das stabile Kadmiumamalgam enthielt.

Vorläufig wollen wir, der Kürze halber, das Amalgam der Elemente I und III, d. i. also die unterhalb 23° metastabile Form, das β-Amalgam nennen, während demjenigen der Kette II der Name α-Amalgam beigelegt werden soll.

Aus der Tabelle 4 ersehen wir, dass die Elemente mit β-Amalgamelektroden bei 0·0° eine E. K. besitzen, die nicht weniger als 5 Millivolt höher ist als die der Elemente mit α-Amalgamelektroden.

9. Es liegt nun die Frage auf der Hand, ob die von Jaeger und Wachsmuth mitgeteilten Beobachtungen am Westonnormalelement sich auf Elemente mit α- oder β-Amalgamelektroden beziehen. Das Faktum, dass sie bei manchen Elementen bei 0° eine höhere E. K. fanden als bei anderen, kann schon zum Teil darauf hinweisen, dass sich ihre Messungen auf metastabile Elemente beziehen. Mit aller Sicherheit liess sich dieses indes nicht vorhersagen, da unsere früheren Ergebnisse beim Kadmiumsulfat an die Möglichkeit erinnern, dass die gefundene Erhöhung jedenfalls zum Teil der dort beschriebenen Umwandlung des Bodenkörpers zuzuschreiben ist.

Ich habe deshalb diesen Punkt näher studiert.

Zu diesem Zweck wurden die Ketten I, II und III in Westonnormalelemente (Ia, IIa, IIIa) umgeändert, welche indes mit einer bei 0·0° gesättigten Lösung von $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ (stabile Modifikation) ohne feste Krystalle beschickt waren.

Es wurde die verdünnte Kadmiumsulfatlösung aus I, II und III entfernt, der Teil A (siehe die Figur der vorstehenden Abhandlung) mit

einem Wattebausch verschlossen, das metallische Kadmium aus *C* entfernt und der Wattebausch fortgenommen. Sodann wurden die Elemente mit der betreffenden, bei 0° gesättigten $CdSO_4$-Lösung ausgespült, mit reinem Quecksilber- und Merkurosulfat beschickt und nun das Element mit der bei 0° gesättigten Kadmiumsulfatlösung angefüllt und verschlossen.

Die Lösung war in folgender Weise hergestellt worden: Anhydrisches Kadmiumsulfat wurde mit Wasser angefeuchtet. Durch Kühlung wurde einer Erwärmung oberhalb 15° vorgebeugt. Das entstandene Salz $CdSO_4.^8/_3 H_2O$ wurde sodann im Noyesschen Schüttelapparat während vier Stunden bei 0° mit Wasser geschüttelt und die entstandene Lösung filtriert und in die Elemente gebracht.

Nun folgte wiederum die Messung E. K. der Kette Ia, IIa, IIIa bei 0·0° C.

Tabelle 6.

Temperatur 0·0°

Westonelement	Ia	1·0198 Volt
„	IIa	1·0231 „
„	IIIa	1·0197 „

Nun geben Jaeger und Wachsmuth an, dass die E. K. der von ihnen gemessenen normalen Westonelemente bei 0·0° 1·0191 Volt ist.

Es ergiebt sich hieraus, dass alle Messungen von Jaeger und Wachsmuth an metastabilen Westonelementen ausgeführt worden sind[1]).

10. Die Formel, welche von der Reichsanstalt gegeben worden ist für die E. K. der Westonnormalen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur verliert somit, mit Hinsicht auf die Metastabilität der benutzten Kadmiumamalgamelektroden ihren Wert und ist nur brauchbar zwischen 23 und 26°

11. Seit dem Jahre 1892 wird von Weston in Newark (in Europa von der European Weston Electrical Instrument Co.) ein Normalelement fabriziert, das nach dem Schema:

$$Cd\text{-Amalgam} \text{ — Kadmiumsulfatlösung — } Hg_2SO_4 \text{ — } Hg$$

gesättigt bei + 4°

zusammengesetzt ist.

[1]) Dass die Differenz bei den Westonelementen nicht ebenfalls 5 Millivolt, sondern nur 3·4 Millivolt beträgt, hat einen besonderen Grund, auf welchen ich bald ausführlicher zurückkommen werde.

Man glaubte, auch nach unserer Untersuchung über das Kadmiumsulfat in diesem Element eine Normale zu besitzen, welche vollständig den Bedingungen genügt, die man einer solchen stellen kann.

Da nun aber oben nachgewiesen wurde, dass das Kadmiumamalgam (14·3% *Cd*), wie es auch in diesen Elementen zur Verwendung kommt, unterhalb 23° in zwei Formen auftreten kann, von welchen die eine unterhalb 23° metastabil ist, so ergiebt sich daraus der Schluss, dass auch dieses Westonelement seine E. K. plötzlich ändern kann.

12. Die Thatsache, dass das Kadmiumamalgam des Westonelements, sowohl in der von der Reichsanstalt empfohlenen Form als in derjenigen der Weston Co. so leicht in metastabilem Zustande verharrt (die Messungen der Reichsanstalt sind ja, wie oben nachgewiesen wurde, an solchen Ketten ausgeführt worden) und sich plötzlich in die stabile Form umwandeln kann, welche Umwandlung von einer grossen Änderung der E. K. begleitet wird, machen beide Elemente unbrauchbar als Normalelemente.

Denkt man sich den Fall, dass ein gewisses Element zu einer bestimmten Zeit der Formel folgt, welche von der Reichsanstalt angegeben worden ist, so kann es einige Zeit später z. B. bei 0° eine um 5 Millivolt grössere E. K. besitzen. Man würde dieses nur bemerken, wenn man das betreffende Element gegen eine unveränderliche Normale geaicht hätte. Aber eben weil das veränderte Element selbst als Normale benutzt wird, wird man die eingetretene Änderung der E. K. nicht bemerken.

13. Oberhalb 23° sind die Westonelemente stets stabile Gebilde und besitzen dementsprechend eine gut definierte E. K., welche in dem Fall, wo das feste Salz $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ als Bodenkörper zugegen ist, der Temperaturformel der Reichsanstalt folgen.

Wendet man einen Thermostaten an von einer Temperatur oberhalb 23°, so könnte man dann das Westonelement als Normale benutzen. (Vorläufig bis 26°, bis zu welcher Temperatur die Formel der Reichsanstalt gilt.) Es müsste dann aber das Element einige Zeit bei dieser Temperatur verweilt haben, damit die eventuell vorhandene metastabile Amalgamelektrode sich in die stabile Form hätte umwandeln können.

Eine dergleiche Verwendung wäre jedenfalls für technische Zwecke sehr unbequem; die Vorteile des Weston- über das Clarkelement würden dann auch beinahe gänzlich verschwinden.

14. Es erhebt sich nun von selbst die Frage: Liegen vielleicht beim Clarkelemente ähnliche Verhältnisse vor?

Das dort als negative Elektrode benutzte Zinkamalgam hat die Zusammensetzung[1]) $Zn:Hg = 1:9$.

Obwohl die nun diesbezüglichen Messungen noch nicht zum Abschluss gebracht sind, so will ich doch schon jetzt darauf hinweisen, dass es sehr wahrscheinlich ist, dass wir auch dort Ähnliches finden werden.

Ich bespreche in Hinsicht darauf hier in aller Kürze die Mitteilung von Willows[2]) über die Änderungen des elektrischen Widerstandes verschiedener Amalgame bei konstanter Temperatur, wenn dieselben einer Temperaturänderung ausgesetzt gewesen sind. Ich wähle als Beispiel den Fall, wo Willows das Verhalten des Zinkamalgams von 9·5% *Zn* beschreibt, eines Amalgams, dass demjenigen, welches in den Clarkelementen zur Verwendung kommt, sehr nahe liegt.

In Fig. 3 ist der Widerstand des Amalgams als Funktion der Temperatur gezeichnet. Die Richtung der Pfeile giebt an, ob die Tempe-

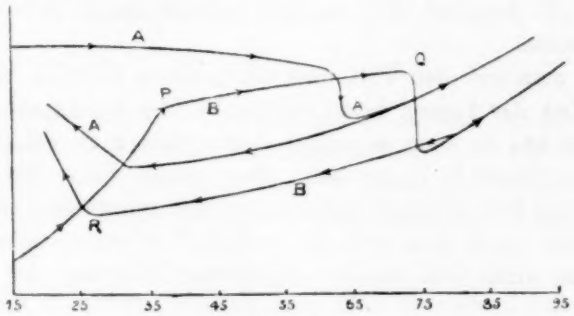


Fig. 3.

ratur steigend oder fallend war. Die Kurve *A* wurde sofort nach dem Erhitzen des Amalgams erhalten, *B* aber, als das Amalgam während einiger Wochen bei Zimmertemperatur gestanden hatte.

Es ergiebt sich aus dieser Figur aufs deutlichste, dass das Amalgam bei derselben Temperatur einen sehr verschiedenen Widerstand besitzen kann, wohl ein Beweis für die Vermutung, dass selbst nach langer Zeit das Gleichgewicht im Amalgam nicht erreicht ist.

Eine genauere Untersuchung muss zeigen, inwiefern diese Änderungen eine Änderung des elektromotorischen Verhaltens des Amalgams herbeiführen.

Beim Kadmiumamalgam wurde von Willows Ähnliches gefunden, indes kam das Amalgam 1:6 nicht zur Untersuchung.

[1]) Kahle, Wied. Ann. **51**, 174 und 203 (1894).

[2]) Philos. Magaz. Novbr. 1899, 433.

Die früheren Beobachtungen am Kadmiumsulfat sowie die in dieser Abhandlung mitgeteilten Erfahrungen führen nun zu folgender

Zusammenfassung.

1. Kadmiumsulfat ($CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$) kann unterhalb 15° in zwei verschiedenen Modifikationen auftreten.

2. Kadmiumamalgam (14·3% *Cd*) kann unterhalb 23° in zwei verschieden Modifikationen bestehen [1]).

3. Bei 0·0° besteht zwischen den beiden Formen des Kadmiumamalgams eine Potentialdifferenz von 5 Millivolt.

4. Das Westonkadmiumelement, sowohl die von der Reichsanstalt studierte Form, wie diejenige der European Weston Electrical Instrument Co. sind unterhalb 23° **metastabile** Gebilde, welche sich spontan in den stabilen Zustand umwandeln können.

Da diese Umwandlung von einer namhaften Änderung der E.K. begleitet wird, sind diese Elemente unbrauchbar als Normalelemente.

5. Die Untersuchungen der Reichsanstalt sind an metastabilen Westonelementen ausgeführt worden, und die Temperaturformel, von Jaeger und Wachsmuth gegeben, bezieht sich also bis 23° auf die metastabilen Westonelemente, während dieselbe von 23° an auch für die stabile Form Gültigkeit besitzt.

Herr Chem. doct^{s}. H. C. Bijl beschäftigt sich zur Zeit im hiesigen Laboratorium mit einem eingehenden Studium der Kadmium- und Zinkamalgame.

Nach Abschluss desselben hoffe ich einen Vorschlag machen zu können zur Konstruktion eines Normalelements, welches die vortrefflichen Eigenschaften der Westonkadmiumelemente ohne deren Nachteile besitzt.

---

[1]) Das Wort „Modifikation" wird hier nur vorläufig benutzt; eine eingehende Untersuchung muss zeigen, welche Umwandlungen im Amalgam stattfinden.

Amsterdam, Chemisches Universitätslaboratorium, Juni 1900.

Referate.

38. Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren von Arthur Rosenheim. 4. Mitteilung (Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 1—18. 1899). In Verfolgung des früher (16) angegebenen Programms hat der Verf. den Einfluss der Natur des Katioms auf die Beständigkeit eines komplexen Anions studiert. Die Methode bestand in der Untersuchung der Zusammensetzung der schwer löslichen Produkte der Wechselwirkung zwischen löslichen Salzen der Aluminium-, Chrom- und Eisenoxalsäure und *Ba-*, *Sr-*, *Ca-*, *Mg-*, *Zn-*, *Cd-*, *Co-* und *Cu*-Chlorid. Es sind beschrieben die Salze: $Al(C_2O_4)_3BaNH_4 + 2\,H_2O$, $Al(C_2O_4)_3SrNH_4 + 5\,H_2O$, $[Cr(C_2O_4)_3]_2Ba_3 + 14\,H_2O$, $Cr(C_2O_4)_3Sr.\ NH_4 + 5\,H_2O$, $Cr(C_2O_4)_3\ Cd.NH_4 + 10\,H_2O$, $Cr(C_2O_4)_3BaK + 2\,H_2O$, $Cr(C_2O_4)_3SrK + 4\,H_2O$, $[Fe(C_2O_4)_3]_2Ba_3 + 22\,H_2O$ und $Fe(C_2O_4)_3Sr.\ NH_4 + 6\,H_2O$. Die Beobachtung, dass sich mit den anderen der genannten Kationen keine schwer löslichen Salze, vielmehr die entsprechenden Oxalate neben anderen Stoffen bilden, deutet der Verf. im Sinne seiner Auffassung durch die Annahme, dass der komplexe Charakter des Anions durch die in der Stellung in der elektrischen Spannungsreihe zum Ausdruck kommenden Natur des Metalls in der angedeuteten Weise beeinflusst wird. In einem Nachtrag teilt der Verf. die Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmungen einiger Alkalisalze der Wolfram-, Molybdän-, Vanadin-, Chrom- und Aluminiumoxalsäure mit. *W. Böttger.*

---

39. Über ein neues Hydrat des Kaliumferrosulfats und über die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Hydrate dieses Salzes von F. W. Küster und A. Thiel (Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 116—121. 1899). Die Beobachtung, dass aus einer Lösung von Kalium- und Ferrosulfat bei Wasserbadtemperatur das Salz $K_2SO_4 . FeSO_4 . 4\,H_2O$ krystallisierte, und dass das Salz mit zwei Verbindungsgewichten Wasser nur bei 95° erhalten werden konnte, hat die Verff. veranlasst, die Beständigkeitsgebiete der Hydrate durch Löslichkeitsbestimmungen zu ermitteln. Aus der graphischen Darstellung der Ergebnisse ist zu ersehen, dass die Umwandlungstemperaturen der einzelnen Systeme die folgenden sind:

$$K_2SO_4 . FeSO_4 . 6\,H_2O \rightleftarrows K_2SO_4 . FeSO_4 . 4\,H_2O + 2\,H_2O \text{ etwa } 30°$$
$$K_2SO_4 . FeSO_4 . 4\,H_2O \rightleftarrows K_2SO_4 . FeSO_4 . 2\,H_2O + 2\,H_2O \text{ „ } 87°$$
$$K_2SO_4 . FeSO_4 . 6\,H_2O \rightleftarrows K_2SO_4 . FeSO_4 . 2\,H_2O + 4\,H_2O \text{ „ } 54°.$$

W. Böttger.

---

40. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVI. Mitteilung: **Über komplexe Kobaltammoniakverbindungen** von Alfred Werner

(Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 96—115. 1899). Auf Grund neuerer Beobachtungen werden die Produkte der Wechselwirkung zwischen Imidokobaltverbindungen und salpetriger, resp. Schwefelsäure nicht mehr als betaïnartige intramolekulare Salze,

$$\begin{array}{l} O_2N\,.\,Co(NH_3)_4(NO_3)_2 \\ \quad | \qquad\quad | \\ -H\,.\,N\,.\,H \\ \qquad\quad | \\ \qquad Co(NH_3)_4\,.\,(NO_3)_2 \end{array}$$

, sondern als Acidoimidodikobaltsalze:

$$HNO_3\,.\,NH\left\langle\begin{array}{l} Co(NH_3)_4NO_2)NO_3 \\ Co(NH_3)_4OH_2)(NO_3)_2, \end{array}\right. \quad \text{resp.} \quad HNO_3NH\begin{array}{l} Co(NH_3)_4\,.\,SO_4 \\ Co(NH_3)_4\,.\,OH_2).(NO_3)_2 \end{array}$$

aufgefasst. Beim Erwärmen oder durch Einwirkung von Ammoniak wird die Imidogruppe regeneriert.

Ferner erörtert der Verf. die Konstitutionsverhältnisse zweier neuer Verbinbindungsreihen, und zwar der Azoimidohexammindikobaltsalze $(O_2\,.\,HN:Co_2(NH_3)_6)X_3$ und der Diazotriimidodekammintetrakobaltverbindungen: $O_4(HN)_3Co_4(NH_3)_{10}Cl_8 + 2H_2O$, $O_4(HN)_3Co_4\,.\,(OH_2)\,.\,(NH_3)_{10}Br_8$ und $O_4(HN)_3Co_4(OH_2)_4(NH_3)_{10}(NO_3)_5 + H_2O$.

W. Böttger.

---

41. Zur Kenntnis des Osmiums von Arthur Rosenheim und Edward A. Sasserath (Zeitschr. f. anorg. Cem. 21, 122—144. 1899). Die Verfasser beschreiben die Gewinnung und das Verhalten der *Na*- und *K*-Salze einer Schwefligosmiumsäure $(HO)_2Os(SO_3H)_4$, welche analog der Schwefligmolybdänsäure als komplexe Säure aufgefasst wird. Aus dem Natriumsalz entsteht durch Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff Natriumosmiumhexachlorid, Na_6OsCl_{12}. Die schwefligosmiumsauren Salze geben nach verschiedenen Verfahren mit HCl und HBr entsprechende Salze von Osmiumhalogenwasserstoffsäuren z. B. M_2OsCl_6. Die weiteren Angaben beziehen sich auf Produkte der Wechselwirkung zwischen jenen, resp. schwefligosmiumsauren Salzen und Alkalisulfiten, resp. -bisulfiten.

W. Böttger.

---

42. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVII. Mitteilung von Alfred Werner (Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 145—158. 1899). Die Untersuchung der Oxalatodiäthylendiaminkobaltsalze war besonders auf die Klarstellung der möglichen Isomeriefälle gerichtet. Unter der Annahme, dass die Bindung des Restes C_2O_4 sich in Kantenstellung befindet, ergiebt sich für Verbindungen des Typus $\left(\begin{array}{c} C_2O_4 \\ Co\left(\begin{array}{c} NH_2\,.\,CH_2 \\ | \\ NH_2\,.\,CH_2 \end{array}\right)_2 \end{array}\right)X$ ein Fall von räumlicher Isomerie, für welchen aber auch bei Kohlenstoffverbindungen kein Beispiel bekannt, wenn auch möglich ist. Die Versuche zur Auffindung von Repräsentanten dieses Isomeriefalles verliefen ergebnislos.

Die weiteren Mitteilungen beziehen sich auf die Methode der Gewinnung und auf die Eigenschaften der verschiedenen Derivate ($X = -Cl$, $-ClHgCl_2$, $-Br$, $-J$, $-SCN$, $-NO_3$, $-SO_4H$, $= SO_4$, $= C_2O_4$). Die Oxalatodiäthylendiaminkobaltgruppe erweist sich als besonders komplex, es gelingt nicht, das Oxalation auf die gewöhnliche Weise nachzuweisen.

W. Böttger.

---

43. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVIII. Mitteilung von Alfred Werner (Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 201—242. 1899). Die Untersuchung soll einen Beitrag zur Stütze der Ansichten des Verf. (Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 267) über die Konstitutionsbeziehungen zwischen Metallammoniakverbindungen und Hydraten zweiwertiger Metallsalze bilden. Wegen der geringen Beständigkeit der Metallammoniake dieser Gruppe in wässeriger Lösung wurden speziell die Äthylen- und Propylendiamminverbindungen in den Bereich der Untersuchung gezogen. Von Hexamminsalzen, $(MeA_6)X_2$, wurden untersucht: Triäthylen- und Tripropylendiamminnickelsalze und Triäthylendiamminsalze des *Cu*, *Zn*, *Cd* und *Co*, von Tetramminsalzen, $(MeA_4)X_2 + aq$ die Diäthylen- und Dipropylendiamminnickelsalze und die Diäthylendiamminsalze des *Cu* und *Pt*, schliesslich von Diamminsalzen $M\begin{matrix}A_2\\X_2\end{matrix} + aq$ die Nickel- und Platinsalze.

Die komplexen Metalltriamminionen sind besonders beständig; die Diäthylendiamminionen geben mit Cyanidionen z. B. Nickeldiäthylendiamminion, das Triäthylendiamminion und komplexes Nickelcyanion. Gegen Säuren sind die Äthylen- und Propylendiamminverbindungen unbeständig.

Die kryoskopische Untersuchung hat einen normalen Zerfall in Diamminmetall- und Säureionen ergeben. Die molekularen Leitfähigkeiten der Salze $(Ni[(NH_2.CH_2)_2]_3)SO_4$, resp. $(NO_3)_2$ sind um 10—30 Einheiten kleiner als die der Lösungen der Hydrate. *W. Böttger.*

---

44. Über Gleichgewichtserscheinungen zwischen Manganohydroxyd und Ammoniumsalzen von W. Herz (Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 242—249. 1899). Die rechnerische Verwertung der Versuche über das Gleichgewicht zwischen:

$$Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows MnCl_2 + 2NH_4OH$$

bei Behandlung von $Mn(OH)_2$ mit Ammonsalzen unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff hat ergeben, dass nicht, wie nach dem Massenwirkungsgesetz unter gewissen Vereinfachungen zu erwarten wäre, Proportionalität zwischen den 1·5ten Potenzen der $Mn^{\cdot\cdot}$- und den ersten Potenzen der $NH_4^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen, vielmehr angenäherte Proportionalität (in dem untersuchten Konzentrationsbereich) zwischen den ersten Potenzen besteht. In einer späteren Abhandlung (Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 279—284. 1900) teilt der Verf. über Versuche mit, wobei das Gleichgewicht bestimmt wurde, welches sich einstellt, wenn eine Mangansalzlösung mit Ammoniak von bekanntem Gehalt versetzt wird. Bei geringen Konzentrationen scheint eine annähernde Konstanz des Konzentrationsverhältnisses, welche nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten wäre, zu bestehen. Die experimentelle Aufklärung der Abweichungen bei höheren Konzentrationen ist nicht gegeben.

Mit Benutzung des Mittelwertes der Konstanten für das Chlorid bei Zimmertemperatur, $1{\cdot}6 \times 10^{-8}$ berechnet sich die Löslichkeit des Manganohydroxyds zu $0{\cdot}6 \times 10^{-4}$. *W. Böttger.*

---

45. Über die Änderungen der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Metalle von Oskar H. Weber (Zeitschr. f. anorganische Chemie **21**, 305—360. 1899). Die Untersuchung schliesst sich an diejenige von Czepinski (**34**, 255) an; dieselbe ist besonders auf die Erweiterung des Temperaturgebietes (1000—1100°), auf die Untersuchung der Änderung der freien Energie beim Siedepunkt des Elektrolyts und auf die Prüfung der Anwendbarkeit

der Regel von Joule und Woestyn über die Gleichheit der Molekularwärme und der Summe der Atomwärme gerichtet.

Die Anordnung unterschied sich durch Benutzung von Gefässen aus Porzellan und durch vollkommenere Trennung des Kathoden- und Anodenraumes. Für Bleichlorid findet der Verf. die Änderung der Gesamtenergie aus elektrochemischen, resp. thermochemischen Daten zu 77·41—78·19, resp. 78·16 Kal. In der Nähe des Siedepunktes vom Bleichlorid, 956°, nimmt der Temperaturkoëffizient der Polarisation stark ab. Die Schmelzwärme wird zu 5·607 Kal. angegeben. Für die elektromotorischen Kräfte der Kette $Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$ gilt die Gleichung: $Et = 1{\cdot}2818 - 0{\cdot}000584\ (t-506)$, für Bleibromid: $Et = 1{\cdot}0571 - 0{\cdot}000500\ (t-490)$. Ferner werden noch Versuche mit Chlorsilber-, Bromsilber-, Chlor- und Bromkadmiumketten mitgeteilt. Die beiden letzteren sind Repräsentanten des Typus: Metalldampf, Halogenid, Halogen.

Von Ketten nach dem Daniellypus wurden untersucht die Kombinationen: $Pb \mid PbCl_2 \mid PbBr_2 \mid Pb$; $Pb \mid PbCl_2 \mid KCl, NaCl \mid AgCl \mid Ag$; $Pb \mid PbBr_2 \mid KCl, NaCl \mid AgBr \mid Ag$; $Pb \mid PbCl_2 \mid KCl, NaCl \mid AgBr \mid Ag$ in dem Temperaturbereich 500—1000°. Aus der Richtung des Stromes beim Typus 1 kann eine mit steigender Temperatur zunehmende Verschiedenheit der Dissociation der Salze vermutet werden. Als Ergebnisse der Versuche sind zu nennen: Die Bestätigung der Anwendbarkeit der Helmholtzschen Formel, der Nachweis der gleichmässigen Änderung der freien und gebundenen Energie mit der Temperatur und der Konstanz der Wärmetönung über weite Temperaturgebiete. *W. Böttger.*

---

46. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XIX. Mitteilung: **Über Platinoxalatoverbindungen** von Alfred Werner (Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 377—388. 1899). Die Untersuchung bezweckt die Prüfung der Frage, ob bei den platosoxalsauren Salzen Fälle von Stereoisomerie vorkommen. Das Natrium- und Calciumsalz, $Pt(C_2O_4)_2Na_2$, resp. $Ca + 4H_2O$, existieren in zwei Modifikationen, einer gelben und roten, welche beständiger ist als erstere und freiwillig daraus entsteht, während die weniger lösliche rote Form nur durch Lösen und Abkühlen der Lösung die instabile gelbe giebt. Beim Calciumsalz steht diese Erscheinung mit einer Verschiedenheit des Wassergehaltes in Zusammenhang, während beim Natriumsalz die Möglichkeit von Stereoisomerie besteht.

Ausser den erwähnten Verbindungen sind einige Chloradditionsprodukte vom Typus $Pt(Cl_2)(C_2O_4)_2R_2 + xH_2O$ und platinplatosoxalsaures Natrium und Kalium untersucht worden. *W. Böttger.*

---

47. Über das Schmelzen des Natriumthiosulfats, ein Beitrag zur Kenntnis der Hydrate von F. W. Küster und A. Thiel (Zeitschr f. anorg. Chem. **21**, 401—404. 1899). Zur Prüfung der Frage, ob die Schmelze eines krystallwasserhaltigen Salzes als Verbindung oder als Lösung der möglichen Komponenten anzusehen ist, haben die Verff. die Veränderlichkeit der Leitfähigkeit mit der Änderung der Zusammensetzung des verflüssigten Systems $Na_2S_2O_3 + xH_2O$ ($x = 6{\cdot}65$ —4·69) untersucht. Es hat sich ergeben, dass die diese Abhängigkeit darstellende Kurve keine Unstetigkeit für $x = 5$ zeigt, und dass die Leitfähigkeit der Schmelze dem Wassergehalt proportional zunimmt. *W. Böttger.*

---

48. Über die Berechnung der Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen, welche Chlorwasserstoff und Schwefelsäure enthalten von James Barnes (Trans. of the Nova Scotian Institute of Science **10**, 129—138. 1900). Der Verf. hat die Ergebnisse seiner Beobachtungen mit den Resultaten der auf die Dissociationstheorie begründeten Berechnung der Leitfähigkeit von verdünnten wässerigen Lösungen zweier Elektrolyte (**21**, 166. 168; **28**, 174; **33**, 529) verglichen. In Lösungen, welche in Bezug auf Schwefelsäure 2·95-norm. sind, sind die berechneten Werte grösser als die beobachteten, und zwar wächst der Fehler mit Zunahme der Konzentration der Chlorwasserstoffsäure. Als mögliche Fehlerquellen führt der Verf. die etwaige Unsicherheit der Leitfähigkeitswerte bei unendlicher Verdünnung und die stufenweise Dissociation der Schwefelsäure an, von welcher bei der Berechnung abgesehen worden ist. Die Unterschiede der gefundenen und berechneten Werte liegen innerhalb der auf $\pm 0{\cdot}3\%$ angegebenen Fehlergrenze, wenn bei verhältnismässig grossen Konzentrationen in Bezug auf Schwefelsäure die Lösung etwa 0·5-norm., und wenn bei verhältnismässig kleinen Konzentrationen der Schwefelsäure die Lösung etwa 0·9-norm. ist. *W. Böttger.*

---

49. Beiträge zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestande von A. Eppler (Zeitschr. f. Krystallogr. **30**, 118—175. 1898). Die von G. Linck aufgestellte Beziehung der Eutropie (**19**, 193) wurde für eine Anzahl von Salzen der Calciumgruppe geprüft und bestätigt gefunden. Eine ähnliche Gesetzmässigkeit stellte sich auch für den Krystallwassergehalt heraus, und ferner ergab sich die Gültigkeit des Linckschen Rationalitätsgesetzes *E. Brauer.*

---

50. Eine neue partiell racemische Verbindung von W. J. Pope und St. J. Peachy (Zeitschr. f. Krystallogr. **31**, 11—14. 1899). Die Verff. erhielten wie vorher schon Goldschmidt aus Tetrahydropapaverin und Dextroweinsäure durch Zusammenkrystallisieren das Neutralsalz, dessen optische Drehung gleich der der Metallsalze der Dextroweinsäure ist. Da die racemische Natur der Base erwiesen ist, so wird die Verbindung zu den partiell racemischen (**28**, 748) gerechnet. Es ist der erste Fall eines partiellen Racemats aus racemischer Base und aktiver Säure. *E. Brauer.*

---

51. Neue Auffassung der Syngonie von E. von Fedorow (Zeitschr. f. Krystallogr. **31**, 21—23. 1899). Der Verf. verlässt die Ableitung der Syngonie (**24**, 168) aus regelmässigen Punktsystemen und schlägt eine nach seiner Meinung fasslichere vor, die auf der Einführung partikulärer Richtungen in die 32 Kombinationen von Symmetrieelementen beruht (unter Richtung wird hier sowohl Kante wie Fläche verstanden). Indem man jede der 32 Symmetriearten daraufhin prüft, ob Richtungen vorhanden sind, welche durch die dieser Symmetrieart angehörenden Operationen unverändert bleiben, die dann singuläre genannt werden, kommt man leicht zu den sechs bekannten Symmetriearten. Während diese Auffassung der Syngonie — die symmetrietheoretische — sonst vollständig identisch ist mit der früheren — der goniometrischen —, erlaubt sie aber eine erwünschte unmittelbare Trennung der hexagonalen Syngonie in zwei Untergruppen, die trigonale und hexagonale. *E. Brauer.*

---

52. Aus dem Gebiete des Hypothetischen von E. von Fedorow (Zeitschr. f. Krystallogr. **31**, 19—20. 1899). Unter Einführung der Äquipotentialfläche, d. h. einer solchen Fläche, auf der die Kraftverteilung für ein Atom jedes Stoffes überall gleich sei, deutet der Verf. eine Beziehung zwischen Krystallisation und Atomizität an, die dahin geht, dass, je kräftiger die chemischen Verbindungskräfte zum Vorschein kommen (Elemente und einfachste Verbindungen), in desto grösserer Anzahl sich die betreffenden Atome oder Moleküle zu einer Krystalleinheit vereinigen können. Da aber die Anzahl durch das Gesetz der geometrischen Notwendigkeit von vornherein bedingt ist und die grösstmögliche nur 48 (kubische Syngonie) beträgt, so können z. B. die stark polaren Stoffteilchen nur in Symmetriearten eben dieser kubischen Syngonie auskrystallisieren. Wenngleich der Verf. diese Erwartung durch die Beobachtung einigermassen bestätigt erklärt, so misst er seinen Ausführungen selbst nur den Wert eines vorläufigen Versuches zu.

E. Brauer.

---

53. Homogenität und Ätzung von C. Viola (Zeitschr. f. Krystallogr. **31**, 97—115. 1899). Eine elementare Zusammenfassung dreier früher veröffentlichter Aufsätze des Verf. (**24**, 563; **25**, 754; **29**, 175). *E. Brauer.*

---

54. Über Krystallsysteme deren Definition und Erkennung von V. Goldschmidt (Zeitschr. f. Krystallogr. **31**, 135—159. 1899). Der Verf. bezeichnet als Ziel, eine auf empirische Kennzeichen gegründete, genetische, d. h. die Verwandtschaft der Objekte zur Darstellung bringende Systematik, und zwar der natürlichen Krystalle und nicht der Krystallformen zu gewinnen. Zu diesem Zwecke diskutiert er drei bekannte und zwei eigene Definitionen und giebt der folgenden neuen den Vorzug: Krystallsystem ist der Inbegriff aller Krystalle mit gleicher Zahl der variablen Elemente, wobei unter Elementen die Längen und Richtungen verstanden werden, durch die sich die Lage jeder typischen Fläche einer Krystallart am einfachsten ausmessen lässt. Es giebt deren sechs, von denen im regulären Systeme eins, im einaxigen (hexagonalen und tetragonalen) zwei, im rhombischen drei, im monoklinen vier und im triklinen sechs variabel sind. *E. Brauer.*

---

55. Ein Kompensationsinterferenzdilatometer (Zeitschr. f. Krystallogr. **30**, 529—567. 1898) und: **Die thermische Ausdehnung von reinem, krystallisiertem Nickel und Kobalt** von A. E. Tutton (Zeitschr. f. Krystallogr. **31**, 384—385). Diesen Aufsätzen seien die folgenden linearen Ausdehnungskoëffizienten entnommen ($\alpha = a + 2bt$, für $t = 0^0$, $\alpha = a$):

$$\alpha_{Pt+10\%Ir} = 10^{-9} \cdot (8600 + 4{\cdot}56\,t)$$
$$\alpha_{Al} = 10^{-8} \cdot (2204 + 2{\cdot}12\,t)$$
$$\alpha_{Ni} = 10^{-8} \cdot (1248 + 1{\cdot}48\,t)$$
$$\alpha_{Co} = 10^{-8} \cdot (1208 + 1{\cdot}28\,t).$$

E. Brauer.

---

56. Über das krystallographische Verhalten der optisch aktiven Körper und ihrer racemischen Verbindungen von A. Fock (Zeitschr. f. Krystallogr. **31**, 479—483. 1899). Der Verf. fand, dass verschiedene Krystalle von optisch aktiver

Pinonsäure, die krystallographisch vollkommen gleich waren (die optischen Antipoden krystallisieren tetragonal), im gelösten Zustande eine sehr wechselnde Drehung zeigten, und ferner dass Krystalle der (monoklinen) racemischen Pinonsäure im gelösten Zustande auch zum Teil eine merkliche Drehung aufwiesen. Es wird deshalb in Parallele mit den Verhältnissen bei den gewöhnlichen anorganischen Salzen angenommen, dass isomorphe Gemische einerseits der Antipoden unter sich, andererseits des Racemats mit einer Antipode zur Krystallisation gelangt waren. Will man, was auch möglich wäre, dies Verhalten als Isodimorphie bezeichnen, so müsste man annehmen, dass die eine (monokline) Form keiner der beiden Antipoden für sich allein zukäme. *E. Brauer.*

---

57. Über die eisenhaltigen Farbstoffe sedimentärer Erdboden von W. Spring (Neues Jahrb. d. Mineral. 1899, I, 47—62). In einer früheren Abhandlung war der Verfasser zu dem Schlusse gelangt, dass die Gegenwart eines Salzes im Wasser auf einen wasserhaltigen Körper (Hydroxyd) eine Wirkung ausübt, die mit einer Temperaturerhöhung vergleichbar ist. Inzwischen hat er gefunden, dass das Ferrihydroxyd von selbst langsam, bei Anwesenheit gelöster Salze schneller Wasser verliert, dass also das wasserfreie Oxyd + Wasser dem Hydrat gegenüber das beständigere Gebilde darstellt. Mit diesem Übergange ist die Entstehung der violettroten Farbe verknüpft, die manchen Sedimentschichten eigen ist. Eine Schwierigkeit entsteht nun dadurch, dass derartige Schichten mit grünen und oft auch mit gelben abwechseln. Den letzteren Umstand führt der Verf. darauf zurück, dass das Ferrihydroxyd dann in Verbindung mit anderen Oxyden (Al_2O_3) auftritt, wo es (nach seinen eigenen Versuchen) das Wasser ausserordentlich viel langsamer abgiebt als in reinem Zustande. Die grüne Farbe endlich soll von einem Niederschlag von humussaurem Eisenoxydul herrühren (entstanden durch Einwirkung der vom Wasser mitgeführten Humusstoffe auf die im Wasser gelösten Eisensalze unter dem Einflusse des Lichtes). Dessen langsame Oxydation durch den gelösten Sauerstoff wird durch Auflagerung einer frisch gefällten Silikatschicht zum Stillstand gebracht, und so bleibt die grüne Farbe erhalten. *E. Brauer.*

---

58. Ein neues Kontaktgestein aus dem Kaiserstuhl von R. Brauns (Neues Jahrb. d. Mineral. 1899, I, 79—91). Aus dieser Arbeit sei erwähnt, dass an dem oben genannten Mineral (einem Gehlenit) beim Erhitzen ganz auffallende Phosphorescenz beobachtet wurde. Es sei hiermit auf diese Erscheinungen, die mehr Aufmerksamkeit als bisher verdienen, und eine Zusammenstellung der zugehörigen Litteratur in der erwähnten Arbeit hingewiesen. *E. Brauer.*

---

59. Über die rote Farbe von Schichtgesteinen von F. Katzer (Neues Jahrb. d. Mineral. 1899, II, 177—181). Mit Bezug auf Spring (Ref. 57) und unter Hinweis auf eine eigene frühere Veröffentlichung erachtet der Verf. als wesentlich für die Entwässerung von Ferrihydroxyd eine intensive Lichtwirkung. Ferner findet sich die leicht zu verstehende Beobachtung, dass dieser Prozess an der Luft rasch, unter Wasser langsam erfolge, und dass dort ein mehr erdiges und rotes, hier ein mehr krystallinisches und violettes Eisenoxyd entstehe. *E. Brauer.*

---

60. Über feste Lösungen von G. Bodländer (Neues Jahrb. d. Mineral. 1899, II, 181—187). Es werden die von Fock (**32**, 184) erhobenen Einwände zurückgewiesen. *E. Brauer.*

61. Über die Ursache der Farblosigkeit gewisser klarer natürlicher Gewässer von W. Spring (Neues Jahrb. d. Mineral. 1899, 1, 47—54). Der Verf. berichtet über Versuche, die er angestellt hat, um die Schwierigkeit zu beheben, die Farblosigkeit gewisser natürlicher Gewässer zu erklären. Durch geeignete Behandlung eines roten (devonischen) Schiefers erhielt er eine monatelang haltbare Aufschlämmung von rotem Eisenoxyd. Wurden einige Tropfen dieser Trübung reinem Wasser in einem 6 Meter langen Beobachtungsrohre zugefügt, so verschwand seine blaue Farbe, ohne dass aber die Klarheit litt. Das erklärt sich nach Spring daraus, dass die rötliche Farbe der feinen Oxydpartikelchen mit der blauen Eigenfarbe des Wassers komplementär ist. Weil sich aber Eisenoxyd überall im Boden vorfindet, so kommt es, dass die Binnenwässer meist farblos sind; dagegen werden Schnee- und Gletscherwasser ihre eigentümliche Farbe behalten. Es kann auf diese Weise auch das oft beobachtete Verändern der Wasserfarbe verstanden werden.

Ferrihydrat hat übrigens diese Wirkung nicht; seine gelbliche Farbe ändert das Blau des Wassers in Grün um. *E. Brauer.*

62. Über die Allotropie des Benzophenons von Oechsner de Coninck (Compt. rend. **130**, 40—42. 1900). Nach sehr langem Durchleiten von Luft durch eine Lösung von Benzophenon in alkoholischem Wasser und nachheriges Abdampfen gelang es, die instabile Form des Ketons zu gewinnen, welche bei 27° (die stabile bei 48°) schmilzt. Da keinerlei Oxydation konstatierbar ist, so geht aus der Mitteilung nicht hervor, ob das Luftdurchleiten wesentlich ist.

R. Abegg.

63. Über den Wert des Binnendrucks in den Gleichungen von van der Waals und Clausius von D. Berthelot (Compt. rend. **130**, 69—73. 1900). Nachdem dargelegt ist, dass die van der Waalssche Gleichung die kritische Isotherme der CO_2 nur für Drucke bis abwärts zum kritischen Punkt gut wiedergiebt, während andererseits die Clausiussche Gleichung dies bis aufwärts zum kritischen Punkt thut und bei höheren Drucken versagt, findet Verf. in dem empirischen Ausdruck:

$$\left(\pi + \frac{1}{3}\,\frac{13^{-3}}{108\,\varphi^2 + 96\,\varphi - 35}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{32}{9}\,\vartheta$$

eine gute Darstellung des experimentellen Befundes. *R. Abegg.*

64. Anwendung des Phasengesetzes auf Legierungen und Gesteine von H. Le Chatelier (Compt. rend. **130**, 85—87. 1900). Für die aus Schmelzflüssen erstarrten Produkte gilt, dass der stabile Zustand ein monovariantes System bildet, also ein solches, welches ebensoviel feste Phasen, wie chemische Komponenten enthält. Als Beispiele werden die verschiedenen Kohlenstoffeisensysteme und der

aus den drei Komponenten Thonerde, Kieselsäure und Kali bestehende dreiphasige Granit angeführt. *R. Abegg.*

---

65. Über die Rhodicyanide von E. Leidié (Compt. rend. **130,** 87—90. 1900). Aus der Arbeit ist hervorzuheben, dass K_3RhCy_6 isomorph mit den Ferri-, Kobalti-, Manganicyaniden ist. *R. Abegg.*

---

66. Über das Kovolum in der Zustandsgleichung der Flüssigkeiten von D. Berthelot (Comp. rend **130,** 115—118. 1900). Es werden die Isothermen gemäss verschiedenen Modifikationen der van der Waalsschen Gleichung graphisch neben einigen experimentellen Isothermen von CS_2, C_2H_5Cl, CO_2 dargestellt und gezeigt, dass der Beobachtung nur solche entsprechen, bei denen das Kovolum als eine passende Funktion der Temperatur angenommen wird. *R. Abegg.*

---

67. Zahlenmässige Gesetze der chemischen Gleichgewichte von O. Boudouard (Compt. rend. **130,** 132—134. 1900). Bedeutet L die Reaktionswärme bei konstantem Druck, T die absolute Temperatur, P den Totaldruck des Gasgemisches, $cc' \ldots c_1c_1' \ldots$ die Konzentrationen der reagierenden Stoffe, $nn' \ldots n_1n_1' \ldots$ die in der Reaktionsgleichung stehenden Molekularzahlen und N die algebraische Summe der letzteren, also $n + n' \ldots - n_1 - n_1' \ldots$, so ist die Gleichgewichtsbedingung nach Le Chatelier:

$$500 \int L \frac{dT}{T^2} + ln\, P \frac{Nc^n \cdot c'^{n'} \ldots}{c_1^{n_1} \cdot c_1'^{n_1} \ldots} = \text{konst.}$$

(Der Koëffizient 500 ist $= \frac{1}{R}$, worin R die Gaskonstante in kalorischem Masse). Für die früher (**29,** 744; **30,** 574) vom Verf. studierte Reaktion:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$$

wobei L konstant $= -42$ Kal. gesetzt wird, und $P = 1$ ist, ergiebt sich:

$$-\frac{21000}{T} + ln \frac{c}{c_1^2} = \text{konst.};$$

aus den Beobachtungen bei:

650° :	$c = 0{\cdot}61$	$c = 0{\cdot}39$	konst. $= -21{\cdot}4$	Mittel $-21{\cdot}4$
800 :	0·07	0·93	$-22{\cdot}2$	
925 :	0·04	0·96	$-20{\cdot}6$	

bestätigt sich die Gleichung, welche für andere Temperaturen mit der Konstanten $-21{\cdot}4$ folgende Werte ergiebt:

500°	$c(CO_2) = 0{\cdot}95$	$c_1(CO) = 0{\cdot}05$
600	0·77	0·23
700	0·42	0·58
800	0·10	0·90
900	0·035	0·965
1000	0·007	0·993

R. Abegg.

Studien über elektrolytische Reduktionen[1]).

Von

Walther Löb.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Anlässlich einer Untersuchung über die elektrolytische Darstellung des Benzidins, über welche an anderer Stelle[2]) ausführlich berichtet wird, wurden zahlreiche Versuche über allgemeine elektrolytische Reduktionsbedingungen angestellt. So weit dieselben mit der chemischen Endaufgabe, deren Ergebnisse sich am Schlusse der Arbeit finden, zusammenhängen, sind sie im folgenden beschrieben.

Bedeutung des Kathodenmaterials.

Haber[3]) hat durch seine schönen Arbeiten über die Bedeutung des Kathodenpotentials und die Theorie der elektrolytischen Reduktion der Nichtelektrolyte zuerst versucht, auf Grund theoretischer Vorstellungen die Gesetze der einzelnen Vorgänge klarzulegen. Es gelang ihm

[1]) In **34**, 187 (1900) dieser Zeitschr. ist eine Arbeit von J. Tafel über den Verlauf der elektrolytischen Reduktion etc. erschienen. Da die Abfassung meiner Mitteilung beim Erscheinen der ersteren bereits beendet war, so sei an dieser Stelle nur kurz darauf hingewiesen, dass meine Versuchsanordnung und meine Ergebnisse, besonders mit den Quecksilberelektroden, vielfach mit den Angaben Tafels übereinstimmen. Speziell in saurer Lösung hat auch mich die hohe Überspannung für Wasserstoff am Quecksilber für die schwer reduzierbaren Körper Azobenzol und Azoxybenzol auf Quecksilberkathoden geführt.

Die einfache Vorrichtung, in der von Tafel und von mir gewählten Anordnung Rührer anzubringen, wird manchem willkommen sein, besonders für Versuche mit schwer löslichen Substanzen. Nach meinen Erfahrungen halte ich es für nicht ausgeschlossen, dass auch für Substanzen, wie Caffeïn etc., eine starke mechanische Rührung die Stromausbeute bei der Reduktion verbessert. Denn die kathodische Wasserstoffentwickelung ist eher im stande — besonders, wenn, wie bei dem Quecksilber, die Kathode horizontal liegt —, Verarmungserscheinungen an der Kathode zu unterstützen, als zu verhindern.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, Ferienheft. Zeitschr. f. Elektrochemie **7**.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 506. — Diese Zeitschr. **32**, 193 (1900).

nachzuweisen, dass bei Platinkathoden das Kathodenpotential massgebend für die Reduktionsenergie ist, und dass durch Innehaltung begrenzter Kathodenpotentiale das Festhalten bestimmter Reduktionsphasen ermöglicht ist. Obgleich Haber dazu neigt, die mit verschiedenen Kathodenmetallen erhaltenen, untereinander differierenden Endergebnisse lediglich auf das Kathodenpotential zurückzuführen, lässt er doch die endgültige Beantwortung dieser Frage offen.

Wir können annehmen, dass bei der Elektrolyse die reduzierenden Ionen zunächst auf der Kathode zur Abscheidung kommen, um von dort aus mit dem ihnen gegebenen elektrolytischen Lösungsdruck unter Berücksichtigung des osmotischen Druckes der in Lösung befindlichen Ionen die Reduktion zu besorgen. Macht man die beiden Annahmen, dass die reduzierenden Ionen endliche, aber sehr kurze Zeit auf oder in der Elektrodenoberfläche existieren, und dass sie während dieser Existenz den Gasgesetzen gehorchen, nimmt man ferner vom Elektrolyten unangreifbare Elektroden, Annahmen, welche Habers[1]) Überlegungen und Versuchen zu Grunde liegen, so gilt zweifellos die Beziehung:

$$\varepsilon . n . F = RT \ln \frac{C_R}{c_R},$$

wobei C_R die Konzentration des Reduktion übenden Agens — Wasserstoff, Natrium u. s. w. — in der Kathodenoberfläche, c_R die Konzentration desselben Körpers in der Kathodenlösung, ε die elektromotorische Kraft, n die Wertigkeit bezeichnet. Von diesem Ausgangspunkt entwickelt Haber seine Theorie der elektrolytischen Reduktion und die Formel:

$$\varepsilon = k \log \frac{J}{C_{NO_2}} - \text{konstant},$$

wobei k eine Konstante, J die Stromstärke und C_{NO_2} die Nitrobenzolkonzentration an der Kathode bedeutet.

Die Bedingung für die Gültigkeit dieser Formel können wir kurz dahin definieren, dass der Depolarisator alle Ionen verbraucht, welche zur Abscheidung an die Kathode gelangen. Dieser Voraussetzung genügt Haber dadurch, dass er an unangreifbaren Elektroden nicht bis zum Potential der Wasserstoffentwickelung polarisiert.

Es sind nun zwei Fälle denkbar, für welche der Verbrauch von Ionen durch den Depolarisator nicht mit der Entladung von Ionen in oder auf der Oberfläche gleichen Schritt hält; erstens kann ein Teil der Ionen zur Abscheidung kommen, ohne reduzierend zu wirken; dann kann durch

[1]) Loc. cit. 195 und 215.

die Löslichkeit des Metalles oder durch seine Angreifbarkeit eine chemische Reduktion neben der elektrolytischen bestehen.

Die erste der beiden ausgesprochenen Forderungen lässt sich leicht dadurch erreichen, dass neben den reduktionbesorgenden Ionen solche an der Kathode zur Abscheidung kommen, welche nicht reduzierend wirken, wie etwa Ionen der Edelmetalle, die sich metallisch abscheiden, neben solchen, wie Wasserstoff- oder Leichtmetallionen, welche reduzieren.

Diese Anordnung kann nicht nur bei chemisch unangreifbaren, sondern auch bei chemisch angreifbaren Kathoden realisiert werden. Eine Angreifbarkeit der negativen Elektroden ist nun wieder in zweierlei Weise denkbar, indem einerseits der Elektrolyt, andererseits die abgeschiedenen Ionen chemisch mit ihnen reagieren können, oder beide Einflüsse sich gleichzeitig geltend machen.

Den Fall, dass der Elektrolyt die Kathode angreift, haben wir etwa bei Blei in alkalischer Lösung oder Zink in saurer Lösung. Nehmen wir an, dass die Auflösung vor Stromdurchgang und vor dem Zusatz des Depolarisators stattgefunden hat, und dass ferner die nunmehr durch den Strom zur Abscheidung gelangenden Blei- oder Zinkionen nicht reduzierend wirken, so wird die in der letzten Formel aufgestellte Proportion zwischen Potential und Stromstärke gestört, da nur ein Teil der aufgewandten und beobachteten Intensität für den Reduktionsvorgang selbst nutzbar gemacht wird.

In eklatanter Weise zeigt sich der Einfluss einer Reaktionsfähigkeit der abgeschiedenen Ionen mit dem Elektrodenmetall bei den Quecksilberkathoden. Fast jedes abgeschiedene Metall ist im stande, sich mit ihm zu verbinden, so dass bei Gegenwart eines Depolarisators etwa in alkalischer Lösung zwei Vorgänge um die Ausnutzung der entladenen Metallionen konkurrieren, einerseits der reduktionsfähige Depolarisator, andererseits die zur beständigen Amalgambildung befähigte Elektrode. Bei allen erwähnten Vorgängen tritt natürlich Wasserstoffentwickelung nicht auf. Die Amalgambildung ist nun durchaus vergleichbar der Wasserstoffentwickelung, so dass die Bedeutung des Kathodenpotentials bestehen bleibt, wenn man nicht bis zur Amalgambildung polarisiert. Das ist bei Anwendung eines guten Depolarisators, wie des Nitrobenzols auch in alkalischer Lösung sehr leicht zu erreichen; bei der Wahl eines schwachen Depolarisators kann aber der Fall eintreten, dass selbst bei Anwendung sehr kleiner Ströme Amalgambildung neben der Reduktion auftritt. Da bei den schwachen Strömen die Konzentration der Alkaliionen im Elektrolyten, sowie die des Depolarisators für die kurze Zeit der Messung als konstant angesehen werden darf, so verliert

die Formel hier gleichfalls ihre Bedeutung für den Reduktionsmechanismus.

Bei allen Kathoden aber, welche durch den Elektrolyten angreifbar sind und Ionen liefern, die selbst zu reduzieren vermögen, schwindet die Proportionalität des Potentials mit der Intensität, wenn die chemische Angreifbarkeit selbst einen Reduktionsvorgang für den gelösten Depolarisator bedeutet. Da Auflösung des Metalles und Abscheidung durch den Strom nicht gleichzeitig an derselben Stelle stattfinden kann, so ist natürlich bei dem gleichzeitigen Eintreten der beiden Vorgänge eine Konstanz des gesamten Kathodenpotentials unmöglich; vielmehr wird dasselbe von Punkt zu Punkt der Oberfläche schwanken. Treten noch Lokalströme hinzu, die den Ausgleich der Potentialdifferenzen auf der Kathodenoberfläche selbst herbeizuführen streben, so werden die Erscheinungen noch komplizierter, und das Kathodenpotential bedeutet nunmehr einen unkontrollierbaren Mittelwert.

Es bleibt in diesen Fällen zwecks einer exakten Beschreibung daher nichts übrig, als die angewandte Versuchsanordnung, Elektrodenmaterial und Form, Stromdichte, Temperatur, Gesamtspannung zwischen Kathode und Anode anzugeben, da die Gesamtheit dieser empirischen Grössen die massgebende theoretische Grösse, die nicht in Erscheinung treten kann, einschliesst.

Die ersten Versuche — mit Quecksilberelektroden — waren der Aufgabe gewidmet, festzustellen, in welcher Weise bei verschiedenen Depolarisatoren und verschiedenen Elektrolyten die Teilung in Reduktion und Amalgambildung stattfindet. Da die Untersuchung der einzelnen Fragen bestimmte Versuchsanordnungen und Apparate erfordert, von denen ein Teil vielleicht auch für andere Arbeiten Interesse bietet, so möge der Wiedergabe der Resultate eine Beschreibung der benutzten Anordnungen vorausgehen.

Versuchsanordnungen.

In Fig. 1 ist schematisch die einfache Anordnung skizziert, welche zur Bestimmung der Stromausnutzung für Reduktionen mit Quecksilberkathoden diente. Es handelt sich bei diesen Versuchen einerseits um die Messung des gebildeten Amalgams, des unbenutzt entweichenden Wasserstoffs und des zur Reduktion verbrauchten.

Der von der Akkumulatorenbatterie A gelieferte Strom durchfliesst den variablen Widerstand W, das Ampèremeter I, das Knallgasvoltameter K und die Zersetzungszelle Z, welche in folgender Weise eingerichtet ist. Ein grosses, starkwandiges Reagensrohr von 15 cm Höhe

und einem lichten Durchmesser von 5·5 cm, verjüngt sich nach unten zu einem Glasrohr von 0·3 cm Durchmesser, welches 2 cm über seinem Ende durch einen eingeschliffenen Hahn *h* Kommunikation und Verschluss mit dem Reaktionsraum gestattet. Der Elektrolysator ist durch einen vierfach durchbohrten Gummipfropfen dicht verschlossen. Durch die mittlere Durchbohrung wird der Rührer *R*, auf dessen Konstruktion weiter unten eingegangen wird, eingeführt, eine seitliche Durchbohrung nimmt die schmale Thonzelle *T* auf, in die eine Platinanode taucht, die beiden anderen seitlich angebrachten Öffnungen dienen der Kathodenzuführung *Ka* — einem mit eingeschmolzenem Platindraht versehenen und mit Quecksilber halb angefüllten, unten zugeschmolzenen Glasrohr, dessen Platinspitze in die Quecksilberkathode *Hg* taucht — und dem Gasabzugsrohr *G*, das zur Messung des Wasserstoffs unter einen Masscylinder geleitet ist.

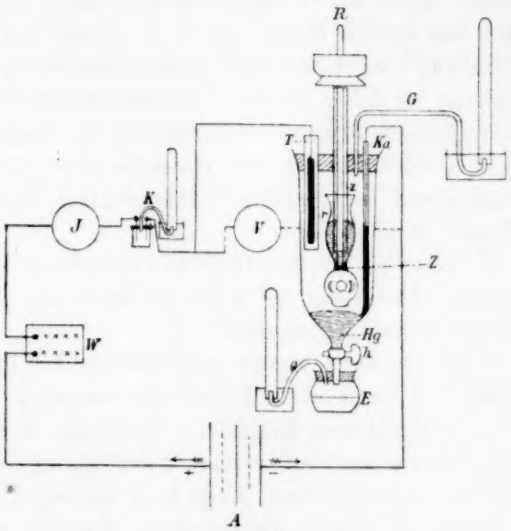


Fig. 1.

Das unter dem Hahn *h* befindliche Röhrenende des Elektrolysators steht durch eine Öffnung eines zweifach durchbohrten Gummipfropfens mit dem Glaskolben *E* in Verbindung, welcher mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt zur Zersetzung des in der Kathode *Hg* gebildeten Amalgams dient. Zu dem Zweck wird durch den Hahn *h* nach beendigtem Versuch das Quecksilber abgelassen und der entweichende Wasserstoff durch *g* in den Masscylinder übergeführt. Selbstverständlich wurde die Luftverdrängung des Kathodenquecksilbers berücksichtigt und in Abzug gebracht und das gefundene Gasvolumen auf den Normalzustand reduziert. *V* ist ein Voltmeter zur Kontrolle der Elektrodenspannung.

Da aus später zu erwähnenden Gründen eine sehr energische Rührung geboten war, und der vorliegende Zweck Wasserstoffführung ausschloss, so musste ein Rührer konstruiert werden, welcher einen luftdichten Verschluss nach aussen hin gestattete. In einfacher Weise wurde das dadurch erreicht, dass an dem Glasrohr, z. B. eines Wittschen

Rührers — natürlich kann jeder andere Rührer in gleicher Weise eingerichtet werden — oberhalb des eigentlichen Rührwerkes ein schmales, kelchartiges Glasgefäss r angeschmolzen wurde, welches zur halben Höhe mit Quecksilber gefüllt ist. In dieses Quecksilber taucht das ruhende, dicht durch den Gummipfropfen geführte Glasrohr z, welches als Lager für den Rührer dient. Durch die Form von r wird auch bei schneller Drehung Quecksilber nicht herausgeschleudert; ein völlig gasdichter Verschluss ist daher während des Rührens gewährleistet. Dieser, sowie die auf gleichem Prinzip beruhenden, dicht abschliessenden Elektrodenrührer haben, durch eine kleine Wasserturbine angetrieben, sich durchaus bewährt und bei tagelang durchgeführten Versuchen ohne jede Störung funktioniert[1]).

Einen Elektrodenrührer mit luftdichtem Verschluss zeigt schematisch nebenstehende Fig. 2. Derselbe kann mit geringer Mühe in folgender Weise hergestellt werden.

In ein Stück weiten und mittelstarken Glasrohres F wird ein nach oben und unten etwa 30 cm hervorragender Draht D_1, aus dem Metall der beabsichtigten Kathode, z. B. Nickel, eingeschmolzen. Sodann wird ein festschliessender, einmal durchbohrter Gummipfropfen P_2 bis nahe an das abgeschmolzene Ende in F hereingedrückt und durch die Durchbohrung der Draht D_1 gezogen. Letzterer wird nun durch ein starkwandiges enges Glasrohr G_3 geführt und dieses fest in die Durchbohrung des Gummipfropfens P_2 eingeführt, so dass G_3 gut und sicher zentriert ist. Oben wird G_3 abgeschmolzen und der Draht D_1 bis auf ein etwa $^1/_4$ cm herausragendes Stück abgeschnitten. Der starke Gummischlauch S verbindet G_3 mit dem kurzen Glasrohr G_2, welches mit Quecksilber Hg_1 gefüllt ist, dessen Niveau das Drahtende D_1 völlig bedeckt. Ein schmales, fest in die Klemme K eingeklemmtes Glasrohr G_1 taucht ohne Reibung in das weitere Glasrohr G_2 und vermittelt den Kathodenanschluss durch den ruhenden Draht D_2, welcher in das Quecksilber Hg_1 mit seinem Ende eintaucht. Auf diese Weise ist bei der Rührung der dauernde Anschluss an die Kathode durch den Rührer selbst ohne störende Reibung erreicht. Als Kathode diente bei einigen Versuchen das Nickeldrahtnetz N, welches fest um das Glasrohr F angelegt wurde, und durch das etwa 30 cm hervorragende Drahtende von D_1 durch Umwickelung und Anziehen mit der Kneif-

[1]) Die Rührer und Zersetzungsgefässe sind von der Firma Dr. Geissler Nachfolger in Bonn nach meinen Angaben hergestellt worden und von dort zu beziehen. Der luftdichte Elektrodenrührer wird in vervollkommneter Form hergestellt (siehe Zeitschr. f. Elektrochemie 7).

zange leicht und sicher befestigt ist. D_1 vermittelt natürlich den Strom zur Kathode N. Schliesslich wurden aus derselben durch einige Schnitte Stücke des Drahtnetzes so abgebogen, dass sie als vertikale Flügel eine vorzügliche Rührung besorgen konnten. Dem Prinzip des ersten Rührers entsprechend wurde dann auf den Gummipfropfen P_2 das Quecksilber Hg_2 geschichtet, in welches das ruhende Lager G_4 taucht. Bei der durch die Welle H übertragenen Rührung dreht sich mithin das ganze System ausser G_4, G_1 und D_2.

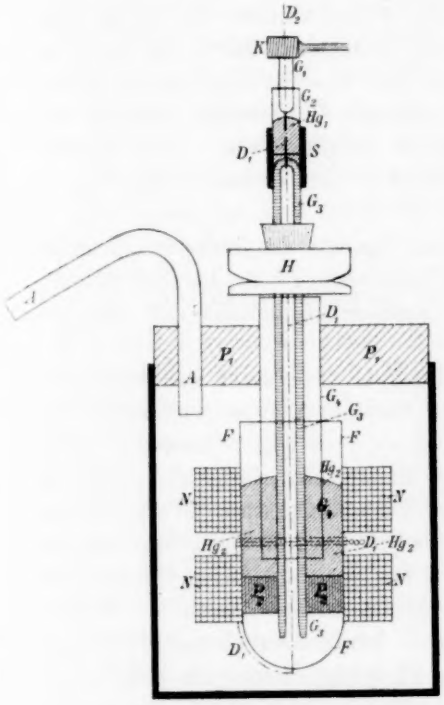


Fig. 2.

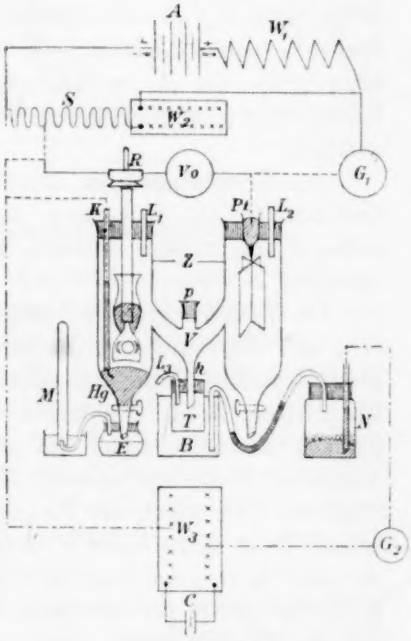


Fig. 3.

Auch hier genügt eine kleine Wasserturbine, um den Rührer in kräftiger Bewegung zu halten. In der Zeichnung taucht das Rührwerk in einen Thoncylinder; P_1 ist ein zweifach durchbohrter Gummipfropfen, dessen zweite Durchbohrung durch A den entwickelten Gasen Abzug gestattet.

Der Rührer hat sich insbesondere bei der Elektrolyse schwer- oder unlöslicher Stoffe zur vollkommenen Zufriedenheit bewährt und ist auch zunächst für diese Aufgaben konstruiert worden.

Zeichnung 3 giebt schliesslich die Form des Zersetzungsgefässes Z, welche ein trennendes Diaphragma überflüssig macht und wegen des grösseren Widerstandes zu Messungen von Stromausbeuten bei kleinen Stromstärken und zu Potentialbestimmungen benutzt wurde. Obgleich ich die letzteren nicht veröffentliche, da sie mir in der Behandlung meines experimentellen Problems keine Dienste leisteten und nach den Haberschen Arbeiten nichts wesentlich Neues boten, mag die gewählte Anordnung, im Prinzip mit der von Haber[1]) und Dony Hénault[2]) gewählten übereinstimmend, kurz beschrieben werden.

Von der Akkumulatorenbatterie A durchfliesst der Strom den grossen Regulierwiderstand W_1; er ist geschlossen durch den variablen Widerstand W_2 und den Gefällsdraht S. Die Variation der Versuchsspannung wurde roh durch den Widerstand W_2 besorgt, nachdem der Hauptstrom aus A zweckentsprechend reguliert war. Die feineren Schwankungen wurden durch Verschieben des Kontakts auf S ausgeführt.

Der Zersetzungsstrom durchfliesst das als Ampèremeter dienende Galvanometer G_1, tritt durch die Platinanode Pt in das Zersetzungsgefäss Z ein, welches er durch die Kathode Hg mittels der isolierten Zuleitung K verlässt.

Das Zersetzungsgefäss besteht aus zwei nach unten sich verjüngenden, mit eingeschliffenen Glashähnen versehenen Reagenscylindern von genau derselben Form und Grösse, wie die in Fig. 1 gezeichnete und beschriebene Zelle. Die beiden für Anode und Kathode bestimmten Cylinder sind nun durch das weite Verbindungsstück V in der gezeichneten Weise verbunden. Zur bequemen Reinigung ist dasselbe oben mit einer durch den Pfropfen p fest verschliessbaren Öffnung versehen. Nach unten endet V in das dünne, offene Glasrohr h. Letzteres wird durch einen Gummipfropfen in den kleinen Thoncylinder T geführt; die zweite Durchbohrung des Pfropfens nimmt ein kleines, mit kurzem Gummischlauch und Quetschhahn versehenes Glasröhrchen L_3 auf.

T taucht in das mit $^1/_{10}$-norm. KCl-Lösung gefüllte Becherglas B, in welches das Hakenende der Ostwaldschen Normalelektrode N ($^1/_{10}$-norm. KCl) taucht.

Kathode K und Normalelektrode N sind zur Potentialbestimmung in bekannter Weise durch das Galvanometer G_2 zum Kompensationswiderstand W_3 geführt, an dessen Enden das Normalelement C anliegt.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 506.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 533.

Der Kathodenteil der Zelle *Z* steht zur Amalgambestimmung wieder mit dem Kölbchen *E*, das verdünnte Schwefelsäure enthält, in Verbindung; der entweichende Wasserstoff wird in *M* gemessen.

R ist ein luftdicht schliessender Rührer, L_1 und L_2 sind Gasableitungsrohre, welche nach Erfordernis mit Masscylindern in Kommunikation gebracht werden.

Zur Füllung von *Z* wird die zu untersuchende Flüssigkeit durch L_2 eingelassen, bis das Niveau in den beiden Schenkeln etwas über den Mündungen des Verbindungsstückes *V* steht. Durch Lüften der Klemme an L_3 überzeugt man sich von der völligen Füllung des Thoncylinders *T*. *Vo*, das Voltmeter, kontrolliert die Elektrodenspannung. Die Einrichtung von *Z* gestattet, nach Wunsch durch einfaches Umlegen eines Drahtes abwechselnd das Kathoden- und Anodenpotential gegen die Normalelektrode zu bestimmen.

Bei allen Apparaten waren Durchbohrungen des Gummipfropfens zur Aufnahme von Thermometern angebracht.

Die Stromausnutzung bei Quecksilberelektroden.

Zunächst wurde die Frage nach dem günstigsten Elektrodenmaterial in der Weise erledigt, dass für eine Lösung von 8 g Azobenzol in 150 ccm Alkohol und 20 g Schwefelsäure — die für die Benzidinbildung günstigste Zusammenstellung — in der in Fig. 1 geschilderten Anordnung zunächst mit einer mittleren Stromdichte von 0·4 Amp. pro 100 qcm unter Verwendung von Quecksilber-, Nickel-, Kupfer-, Zink-, Blei-, Eisen-, Messing- und Zinkamalgamelektroden die Stromausbeute ermittelt wurde. Die zuerst untereinander nicht übereinstimmenden Resultate wurden eindeutig, als der Geschwindigkeit des Rührers grössere Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Das qualitative Ergebnis ist das folgende: Die beste Reduktionsausnutzung wurde durch Quecksilber erzielt, ihm folgen Blei, Nickelblech, Nickeldrahtnetz, Kupfer, Zink, Eisen und Messing.

Blei, Zink, Zinkamalgam und Messing schieden für die vorliegenden Zwecke aus, weil das Anilin gegen das Benzidin zu überwiegend wurde, so dass neben Quecksilber nur Nickel (oder Platin) in Frage kam. Da das Benzidinsulfat sich unlöslich abscheidet, an festen Elektroden haften bleibt und die Stromausbeute erheblich herunterdrückt, so blieb als einzig zweckmässiges Elektrodenmaterial das Quecksilber, bei welchem durch die Thätigkeit des Rührers der letzte Übelstand völlig vermieden werden konnte.

Die Versuche mit Quecksilberkathoden, in der in Fig. 1 und 3 erläuterten Anordnung ausgeführt, betreffen ihre Wirkungsweise in alkoholisch-alkalischer und -saurer Flüssigkeit sowohl ohne Depolarisatoren, wie unter Verwendung von Nitrobenzol und Azobenzol als Depolarisatoren.

A. Ohne Depolarisatoren.

Wie vorauszusehen war, ist in alkalischer Lösung die Entladung der Natriumionen der zunächst ausschliesslich in Erscheinung tretende Vorgang. Denn einerseits ist die Menge der Wasserstoffionen gegenüber der der Natriumionen eine verschwindende, andererseits bewirkt die hohe Überspannung, welche der gasförmige Wasserstoff an Quecksilberkathoden benötigt, eine Abscheidung des Natriums unterhalb des für den Wasserstoff erforderlichen Potentials.

Durch die allmähliche Konzentrierung des Amalgams bei gleichzeitiger Verarmung der Kathodenschicht, wie sie ohne Anwendung eines Rührers eintritt, führt der elektrolytische Lösungsdruck des Natriums dieses aus der Kathode in die Flüssigkeit zurück, eine Erscheinung, welche mit einer sekundären Wasserstoffentwickelung verbunden ist. In wie weit eine primäre Wasserstoffbildung den Prozess begleitet, war für die mir vorschwebenden Fragen belanglos; doch ist es klar, dass dieselbe, wenn auch in untergeordnetem Masse, auftreten muss, sobald das Kathodenpotential einen genügenden Wert erhalten hat. Auf die Stellung, welche Haber[1]) mir gegenüber in dieser Frage eingenommen hat, werde ich am Schluss der Arbeit zurückkommen.

Ist der Punkt der Wasserstoffentwickelung erreicht, so sind drei Prozesse, und zwar ihre Geschwindigkeiten für die quantitative Regelung massgebend, erstens die Amalgambildung, zweitens die Wasserstoffentwickelung und drittens die Verarmungserscheinungen der Natriumionen an der Kathodenoberfläche. Die letzteren werden für geringen Stromverbrauch durch Anwendung starker Rührung unschädlich gemacht werden können. Wie die Versuche zeigen, ist das der Fall. Auf die wesentliche Bedeutung des Rührens komme ich später zurück.

Die Amalgambildung ist in ihrer Geschwindigkeit durch die Stromstärke geregelt, während die sekundäre Wasserstoffentwickelung von der Konzentration des Amalgams und der Natronlauge — abgesehen von der dem Vorgang selbst eigenen Reaktionsgeschwindigkeit — beeinflusst wird. Die Folge davon ist, dass es einer ganz bestimmten Einstellung der

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 267 (1900).

Stromintensität bedarf, um bei fortgesetztem Versuche die Amalgamkonzentration konstant zu halten, die für jede Konzentration der Natronlauge wiederum einen eigenen Wert hat, so dass die Herstellung der für diese Konstanz notwendigen Bedingungen bei Berücksichtigung der Verarmungserscheinungen eine kontinuierlich sich ändernde Stromintensität verlangt.

B. Mit Depolarisatoren.

Die Quecksilberkathode wirkt in alkalischer Lösung wie ein Depolarisator von bestimmter Stärke. Setzt man dem Elektrolyten einen anderen Depolarisator für Natriumionen, also einen reduzierbaren Körper zu, so wird zwischen der depolarisierenden Wirkung von Kathode und der zugesetzten Substanz ein Gleichgewichtszustand eintreten. Für einen sehr starken Depolarisator, wie etwa Nitrobenzol, wirkt dann das Quecksilber praktisch wie eine unangreifbare Elektrode; es tritt keine nachweisbare Amalgambildung selbst bei hohen Stromstärken auf; für schwächere Depolarisatoren führt die Verteilung der Entladung der Natriumionen auf Quecksilber und diesen Depolarisator bei entsprechenden Stromstärken zu einer für den Reduktionsvorgang nachteiligen Stromaubeute. Da die Haftintensität der Natriumionen gegenüber Quecksilberkathoden jedenfalls gering ist, während Wasserstoff zur Blasenbildung hohe Überspannung erfordert[1]), so ergiebt sich ohne weiteres eine praktische Anwendung der Quecksilberkathoden. In alkalischer Lösung sind sie für Reduktionsvorgänge nur dann geeignet, wenn die Stärke des Depolarisators eine Amalgambildung verhindert, in saurer Lösung werden sie die bei weitem geeignetsten sein. Im chemischen Teile wird die Verwertung dieser Ergebnisse an exakten Beispielen gezeigt werden.

Da für die Reduktion in alkalischer Lösung bei Quecksilberkathoden nur die Natriumionen berücksichtigt werden, gleichgültig, ob es sich um Sauerstoffentziehung oder Wasserstoffaddition handelt, so sei eine kurze Betrachtung zur Rechtfertigung dieser Voraussetzung eingeschoben. In der Reduktion des Nitrobenzols zu Nitrosobenzol liegt eine glatte Sauerstoffentziehung vor; der Übergang von Azobenzol zu Hydrazobenzol scheint ein Beispiel einfacher Wasserstoffaddition zu sein.

Wenn ich nun auch bezüglich der letzten Reduktion die Reduktionsarbeit den Natriumionen zuschreibe, so geschieht das auf Grund des Versuches, dass Natriumamalgam in einer Lösung, welche dasselbe

[1]) Caspari, Diese Zeitschrift **30**, 89 (1899). — Nernst und Dolezalek, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 549.

nicht verändert, durch Zusatz von Azobenzol unter Hydrazobenzolbildung zersetzt wird (s. w. u.).

Wasserstoffionen im Amalgam sind ausgeschlossen. Sieht man von der primären Bildung einer Azobenzolnatriumverbindung und deren Umsetzung mit Wasser ab, so muss man annehmen, dass die depolarisierende Wirkung des Azobenzols auf die in der Flüssigkeit vorhandenen Wasserstoffionen sich in folgender Weise bemerkbar macht. Eine Wasserstoffentwickelung tritt ohne Azobenzol im vorliegenden Versuch nicht auf; der elektrolytische Lösungsdruck des Wasserstoffs von Atmosphärendruck wird daher nicht von dem elektrolytischen Lösungsdruck der Natriumionen im Amalgam und dem osmotischen Druck der Wasserstoffionen überwunden. Die Gegenwart des Azobenzols setzt den Wasserstoff gleichsam auf einen anderen elektrolytischen Lösungsdruck, da er nicht mehr auf Atmosphärendruck zu bringen ist, sondern auf einen niedrigeren, durch den Depolarisationswert des Azobenzols gegen Wasserstoff bestimmten. Dieser wird durch den Lösungsdruck der Natriumionen und den osmotischen der Wasserstoffionen überwunden; die Reduktion des Azobenzols erfolgt, natürlich ohne sichtbare Wasserstoffentwickelung. Spielt sich der Vorgang in dieser Weise für das Azobenzol oder auch für das Nitrobenzol ab, so ist auch hier die Konzentration des Amalgams die bestimmende und bei gleicher Flüssigkeitszusammensetzung variable Grösse, so dass man die Natriumabscheidung während der Elektrolyse als ausschlaggebend für die Reduktionsarbeit und den allein zu berücksichtigenden primären Vorgang ohne kompliziertere Vorstellungen, auf welche Haber[1]) gleichfalls für die Annahme primärer Reduktion durch Wasserstoffionen aufmerksam gemacht hat, betrachten darf. —

Experimentelle Ergebnisse.

Die in die Tabellen (S. 654—656) aufgenommenen Versuche stehen in Zusammenhang mit dem chemischen Problem der Reduktion des Nitrobenzols zu Benzidin. Alles, was nicht in den Rahmen dieser Aufgabe fällt, ist fortgelassen; aus dem Beobachtungsmaterial ist für jede Variation nur immer ein Versuch, der die Verhältnisse zum Ausdruck bringt, aufgenommen. Es war festzustellen: erstens das Verhalten einer alkalischen Lösung ohne Depolarisatoren, zweitens bei Gegenwart von Nitrobenzol, drittens bei Gegenwart von Azobenzol, viertens bei Gegenwart von Azoxybenzol, fünftens das Verhalten der sauren Lösung bei Gegenwart von Azobenzol und sechstens bei Gegenwart von Azoxybenzol —

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 206 (1900).

alle Versuche unter Anwendung von Quecksilberkathoden. Das Verhalten einer sauren Lösung ohne Depolarisator bedarf keiner Prüfung; es tritt natürlich bei dem genügenden Potential einfache Wasserstoffentwickelung auf.

Die Interpretation der Tabellen ergiebt folgendes:

1. Bei Abwesenheit eines Depolarisators tritt unter Verwendung von Quecksilberkathoden in alkalischer Lösung alsbald ein Gleichgewichtszustand zwischen Amalgambildung und Natronlauge auf. Bei Überschreitung desselben entsteht Wasserstoffentwickelung. Da die Verarmungserscheinungen an Natriumionen während des Stromdurchganges für die beständige Amalgamkonzentration von grösstem Einfluss ist, so tritt bereits bei diesen Versuchen die Wirkung der Rührung mit Evidenz hervor. Bei der Thätigkeit eines Rührers steigt die Amalgamkonzentration trotz Verwendung einer gleich zusammengesetzten alkoholisch-alkalischen Lösung auf das 2-—2·4-fache.

2. Nitrobenzol ist in alkalischer Lösung ein so ausgezeichneter Depolarisator, dass auch ohne Rührwerk Amalgambildung nicht eintritt, solange die Konzentration des Depolarisators nicht zu gering wird. Die Stromdichten an der Kathode können ohne Verlust für die Reduktionswirkung noch beträchtlich höher gewählt werden. Die Versuche beziehen sich nicht auf die Beendigung der Reduktion. Wird die Nitrobenzolkonzentration sehr gering, während die des Reduktionsproduktes weit überwiegt, so ist nur bei kleineren Stromdichten völlige Stromausnutzung zu erzielen, wobei der Depolarisationswert des Reduktionsproduktes selbst eine grosse Rolle spielt.

3. und 4. Azobenzol und Azoxybenzol verhalten sich in alkalisch-alkoholischer Lösung ungefähr gleich, da ihre Depolarisationswerte nur unerheblich differieren[1]). Wir haben gewöhnlich bei beiden eine Teilung der Arbeit der abgeschiedenen Natriumionen auf Amalgambildung und Reduktion. Es gelingt aber, die Stromausbeute für die letztere durch Verhütung von Verarmungserscheinungen an der Kathode so zu erhöhen, dass Amalgambildung vollkommen vermieden wird. Dazu bedarf es intensiver Rührung und einer genügenden Konzentration des Depolarisators. Ist der letztere in ein Reduktionsprodukt ohne depolarisierende Eigenschaften fast völlig übergeführt, so ist eine Verminderung der Stromdichte erforderlich. Es tritt trotzdem Amalgambildung und auch Wasserstoffentwickelung am Schluss der Versuche häufig auf.

---

[1]) Vergl. Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 511. — Diese Zeitschr. 32, 275 (1900).

Nr.	Elektrolyt	Quecksilberkathode	Stromgrössen	Voltameter	Amalgambestimmung	Entwickelter Wasserstoff	Stromausbeute für Amalgam	Stromausbeute für Reduktion	Bemerkungen
				Tabelle 1.					
1.	4 g *NaOH* 20 ccm H_2O 80 ccm Alkohol 95%	Volumen: = 5 ccm. Gewicht: = 67·45 g. Oberfläche: 7·25 qcm.	0·32 Amp. 4·41 „ pro 100 qcm 440·8 Coulomb	71 ccm = 47·3 ccm H_2	16·6 ccm H_2 = 34·77 mg *Na*	30·7 ccm	35·1%	—	**Ohne Rührer.** Versuch durchgeführt bis zur regelmässigen *H*-Entwickelung Nach Unterbrechung des Stromes sofortiges Aufhören der Entwickelung
2.	„	Volumen: = 12 ccm Gewicht: = 163·08 g *H.* Oberfläche: 11·4 qcm	0·32 Amp. 2·81 „ pro 100 qcm 621·2 Coulomb	100 ccm = 66·67 ccm H_2	31 ccm H_2 = 63·89 mg *Na*	35·67 ccm	46·5%	—	**Ohne Rührer.** Versuch wie Nr. 1
3.	„	Wie Nr. 1.	0·28 Amp. 3·86 „ pro 100 qcm 714·2 Coulomb	115 ccm = 76·66 ccm H_2	75 ccm H_2 = 154·4 mg *Na*	1·6 ccm	97·8%	—	**Mit Rührer.** Versuch bei Beginn der *H*-Entwickelung unterbrochen. Nach Unterbrechung des Stromes entweichen noch einige Gasblasen
4.	„	Wie Nr. 2.	0·34 Amp. 2·98 „ pro 100 qcm 639·5 Coulomb	103 ccm = 68·67 ccm H_2	61 ccm H_2 = 125·7 mg *Na*	7·67 ccm	88·83%	—	„
				Tabelle 2.					
1.	4 g *NaOH*, 20 ccm H_2O, 80 ccm Alkohol 95% 10 g Nitrobenzol	Volumen: = 5 ccm. Gewicht: = 67·45 g. Oberfläche: 7·25 qcm.	0·2 Amp. 2·76 „ pro 100 qcm 702·3 Coulomb	113 ccm = 75·4 ccm H_2	0	—	—	100%	**Ohne Rührer.** Sofort nach Stromschluss steigen rote Wolken von der Kathode auf.

2.	„	Volumen: = 12 ccm. Gewicht: = 163·08 g. Oberfläche: = 11·4 qcm	0·5 Amp. 4·38 „ pro 100 qcm 639·5Coulomb	103 ccm = 68·67 ccm H_2	O_2	—	—	100%	Mit Rührer.

Tabelle 3.

1.	8 g $NaOH$, 40 ccm H_2O, 200 ccm Alkohol, 5 g Azobenzol	Volumen: = 12 ccm. Gewicht: = 163·08 g. Oberfläche: = 11·4 qcm.	0·8 Amp. 7·02 „ pro 100 qcm 621·2Coulomb	100 ccm = 66·67 ccm H_2	34 ccm H_2 = 70·03 mg Na	0	50·9%	49·1%	Ohne Rührer.
2.	„	„	0·45 Amp. 3·95 „ pro 100 qcm 615 Coulomb	99 ccm = 66 ccm H_2	5·5 ccm H_2 = 11·33 mg Na	0	8·3%	91·7%	Mit Rührer.
3.	„	„	0·8 Amp. 7·02 „ pro 100 qcm 621·2Coulomb	100 ccm = 66·67 ccm H_2	0	0	—	100%	Mit starker Rührung.

Tabelle 4.

1.	8 g $NaOH$, 40 ccm H_2O, 200 ccm Alkohol, 5 g Azoxybenzol	Volumen: = 12 ccm. Gewicht: = 163·08 g. Oberfläche: = 11·4 qcm.	0·8 Amp. 7·02 „ pro 100 qcm 621·2Coulomb	100 ccm = 66·67 ccm H_2	23 ccm H_2 = 47·98 mg Na	—	34·49%	55·51%	Ohne Rührer.
2.	„	„	„	„	0	—	—	100%	Mit starker Rührung.

Nr.	Elektrolyt	Quecksilberkathode	Stromgrössen	Voltameter	Amalgambestimmung	Entwichener Wasserstoff	Stromausbeute für Amalgam	Stromausbeute für Reduktion	Bemerkungen
				Tabelle 5.					
1.	200 ccm Alkohol, 30 g H_2SO_4 konzentr., 5 g Azobenzol.	Volumen: = 12 ccm. Gewicht: = 163·08 g. Oberfläche: = 11·4 qcm.	0·8 Amp. 7·02 „ pro 100 qcm. 515·1 Coulomb	83 ccm = 55·3 ccm H_2	—	54 ccm	—	2·35%	Ohne Rührung.
2.	„	„	0·8 Amp. 7·02 „ pro 100 qcm. 509·2 Coulomb	82 ccm = 54·66 ccm H_2	—	20 ccm	—	63·4%	Mit mässiger Rührung.
3.	„	„	0·09 Amp. 0·79 „ pro 100 qcm. 439·3 Coulomb	70·7 ccm = 47·14 ccm H_2	—	15 ccm	—	68·2%	„
4.	„	„	0·055 Amp. 0·482 „ pro 100 qcm. 621·2 Coulomb	100 ccm = 66·67 ccm H_2	—	0	—	100%	Mit intensiver Rührung.
				Tabelle 6.					
1.	200 ccm Alkohol, 30 g H_2SO_4 konzentr., 8 g Azoxybenzol	Volumen: = 12 ccm. Gewicht: = 163·08 g. Oberfläche: = 11·4 qcm.	0·07 Amp. 0·614 „ pro 100 qcm. 621·2 Coulomb	100 ccm = 66·67 ccm H_2	—	25 ccm	—	62·5%	Ohne Rührung.
2.	„	„	„	„	—	0	—	100%	Mit intensiver Rührung.

5. und 6. Die Ähnlichkeit der depolarisierenden Eigenschaften von Azobenzol und Azoxybenzol führen auch in schwefelsaurer Lösung zu gleichem Verhalten. Die Wasserstoffentwickelung giebt sofort ein Mass für den Verlust an Reduktionsausbeute. Auch hier gelingt es bei intensiver Rührung, die Entwickelung des Wasserstoffs bei entsprechenden Stromdichten völlig zu verhindern. Jedoch muss man im allgemeinen auf geringere Stromausbeute rechnen.

Bei allen Versuchen besass der Elektrolyt eine Temperatur von ungefähr 20°. Bei dem aus grösseren Versuchsreihen herausgegriffenen einzelnen Versuchen schwanken die Stromdichten häufig um beträchtliche Werte. Die Stromdichten sind für den chemischen Prozess belanglos, wenn der zu reduzierende Körper ein guter Depolarisator, das Reduktionsprodukt ein erheblich schlechterer Depolarisator ist. Für die Ausbeute ist die Stromdichte wesentlich und keine für den Verlauf des ganzen Versuches gültige Konstante, vielmehr muss dieselbe nach Massgabe des Verbrauchs des Depolarisators variiert, im allgemeinen vermindert werden. Die gewählte Versuchsanordnung gestattet ja jederzeit, das Entweichen des freien Wasserstoffs zu beobachten und demgemäss die Stromdichten zu reduzieren.

Das praktische und im chemischen Teil angewandte Ergebnis ist die ausgezeichnete Brauchbarkeit der Quecksilberelektroden, die zumal in saurer Lösung für schwer zu reduzierende Körper wegen der hohen Überspannung, welche die Blasenbildung des Wasserstoffs an ihnen erfordert, die geeignetsten sein dürften.

Das Verhalten des Natriumamalgams.

Bereits vor längerer Zeit[1]) hatte ich auf Grund einer Reihe von Beobachtungen die Vermutung ausgesprochen, dass in alkalischer Lösung durch das Natrium und nicht durch den Wasserstoff die Reduktion besorgt wird. Während ich auf die allgemeine Bedeutung dieser Frage zum Schlusse der Abhandlung zurückkommen werde, führe ich hier nur die Versuche an, welche bei Verwendung von Quecksilberkathoden meine Ansicht stützen. Ich bemerke, dass nach den bereits gegebenen Erörterungen eine volle Beweiskraft den Versuchen nicht zukommen kann, weil stets Wasserstoffionen in wässeriger oder alkoholisch-wässeriger Flüssigkeit vorhanden sind, bei Ausschluss von Wasserstoffionen aber wie durch Wahl organischer, nicht dissociierender Lösungsmittel — Benzol oder

[1]) Zeitschrift f. Elektrochemie **2**, 529. Unsere Kenntnisse von der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen (2. Aufl.) Halle 1899.

Chloroform etc. — die Verhältnisse so verschoben sind, dass Schlüsse auf Reduktionen bei Gegenwart von Wasserstoffionen nur mit allem Vorbehalt aufzustellen sind.

Versuch I.

Es wurde unter Verwendung einer Quecksilberkathode und einer Lösung von 4 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser und 80 ccm Alkohol bis zur reichlichen Wasserstoffentwickelung elektrolysiert und das entstandene Amalgam abgelassen. Eine Wertbestimmung nach tüchtigem Umschütteln ergab einen Gehalt von 0·2% Natrium. Nunmehr wurde das Amalgam mit absolutem Alkohol überschichtet und stark geschüttelt.

Es trat keine bemerkbare Wasserstoffentwickelung auf, und nach zwölfstündigem Stehen war der Amalgamgehalt nicht wesentlich geändert. Wurde nun vorsichtig, ohne Erschütterung eine Lösung von reinem Nitrobenzol in absolutem Alkohol auf das Amalgam geschichtet, so trat momentan — die Erscheinungen wurden durch ein Fernrohr beobachtet — Rotfärbung an der Oberfläche auf, deren Intensität keinen Zweifel liess, dass Azobenzol sich bildete. Nach zwölfstündigem Stehen war das Amalgam vollkommen zersetzt worden, trotzdem der Apparat in Ruhe gestanden hatte.

Versuch II.

In genau gleicher Weise wurde die Reduzierbarkeit des Azobenzols durch Natriumamalgam untersucht, indem das Nitrobenzol des ersten Versuchs durch Azobenzol ersetzt wurde, ohne dass sonst irgend etwas verändert wurde. Nach zwölfstündigem Stehen konnte die Gegenwart von Hydrazobenzol durch Überführung in Benzidinsulfat zweifellos nachgewiesen werden, nachdem natürlich zuvor das Amalgam von der Flüssigkeit getrennt war. Jedoch verläuft diese Reduktion des Azobenzols weniger prompt als die des Nitrobenzols, indem bei Verwendung des ersteren nach 12 Stunden noch viel Amalgam unzersetzt war, trotzdem das Azobenzol, wie vorher das Nitrobenzol, in grossem Überschuss zugesetzt war.

Versuch III.

Um zu erfahren, wie Natriumamalgam sich gegen Nitrobenzol in einer Lösung ohne Wasserstoffionen verhält, wurde das elektrolytisch hergestellte Amalgam mit einer Lösung von Nitrobenzol in wasserfreiem

Benzol überschichtet. Nach zwölf Stunden hatte sich die Oberfläche des Amalgams mit einem braunen, in Benzol unlöslichen Körper bedeckt, der seinem Verhalten und seiner Erscheinung nach offenbar identisch mit der von mir früher[1]) durch direkte Einwirckung von Natrium auf Nitrobenzol erhaltenen und später durch J. Schmidt[2]) als Dinatriumsalz des Phenylhydroxylamins erkannten Substanz ist. Da sich, wie von Bamberger[3]) nachgewiesen, Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lauge leicht zu Azobenzol umsetzt, so stehen alle Erscheinungen mit der einfachen Annahme im Einklang, dass das Natrium in alkalischen Flüssigkeiten die Reduktionsarbeit im wesentlichen besorgt.

Chemische Ergebnisse.

Um eine direkte Reduktion des Nitrobenzols zu Benzidin in der Weise elektrolytisch herbeizuführen, dass der Umlagerungsprozess des Hydrazobenzols zu Benzidin mit der einstellbaren Reduktionsgeschwindigkeit in einer für den Verlauf des Prozesses günstigen Beziehung bleibt, ist es notwendig, die Reduktion zur Hydrazophase in saurer Lösung durchzuführen. Vom Nitrobenzol selbst ausgehend in Gegenwart von Säuren zu reduzieren, ist deshalb nicht möglich, weil das intermediär entstehende Phenylhydroxylamin durch Umlagerungen und Kondensationen die Benzidinausbeute zu stark herunterdrückt.

Es ergab sich als der einzig gangbare Weg, das Nitrobenzol in Alkali- oder Alkalisalzlösung zunächst zu Azobenzol oder Azoxybenzol zu reduzieren, und diese in guter Ausbeute entstehenden Zwischenphasen als Ausgangsprodukte für eine Reduktion in verdünnter Schwefelsäure zu wählen. Da sowohl Azobenzol wie Azoxybenzol hauptsächlich Hydrazobenzol neben Spuren von Anilin liefern, so gelingt es durch Anwendung entsprechender Säurekonzentration, die Umlagerung des Hydrazobenzols gleichsam in statu nascendi herbeizuführen. Die Regelung des Verhältnisses von Umlagerungs- und Reduktionsgeschwindigkeit und der Umstand, dass bei dem elektrolytischen Verfahren im Gegensatz zu dem bekannten chemischen Verfahren das Hydrazobenzol nicht auf einmal der Wirkung der Säure anheim fällt, sondern nach und nach in Massgabe der vorschreitenden Reduktion umgelagert wird, ermöglichen es, die Umlagerung des Hydrazobenzols zu dem unerwünschten Diphenylin zu Gunsten des Benzidins erheblich zurückzudrängen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1572.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2911.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 274.

Die günstigsten Resultate wurden mit Quecksilberkathoden in folgender Anordnung erreicht.

In den Boden eines Thoncylinders von 4·4 cm innerem Durchmesser und 220 ccm Rauminhalt wurde ein Loch gebohrt, das mit einem durchbohrten Gummipfropfen verschlossen wurde. Die Durchbohrung nahm ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr auf, das im Inneren des Thoncylinders mit dem Gummipfropfen endete, während sein anderes Ende ungefähr mit dem Rande des Thoncylinders abschnitt. Das Quecksilber wurde so weit in den Thoncylinder gefüllt, dass der Boden desselben vollständig bedeckt war. Die Stromzuführung vermittelte ein Platindraht, welcher in das Quecksilber des Glasrohres tauchte (siehe Fig. 4). In der Zeichnung nimmt die mittlere Durchbohrung den luftdicht schliessenden Rührer auf. Der entweichende Wasserstoff wurde in einen Masscylinder geleitet und aus der Angabe eines stets im Stromkreis befindlichen Voltameters die Stromausbeute berechnet. Nötigenfalls wurde ein Rückflusskühler in die eine seitliche Durchbohrung eingesetzt und durch ihn der entweichende Wasserstoff aufgefangen. Ein eingesenktes Thermometer diente zur Beobachtung der Temperatur. Das ganze System wurde in ein grosses Becherglas mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Natriumsulfatlösung und einer Platinanode getaucht und durch eine starke Klemme gegen die Erschütterungen des Rührwerkes festgehalten.

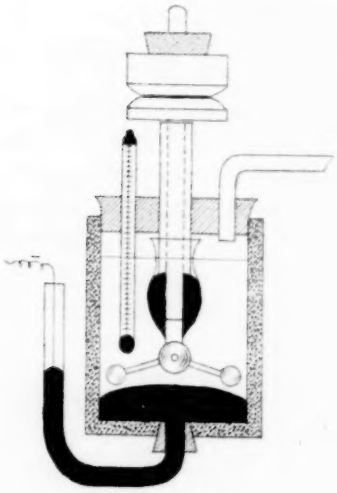


Fig. 4.

I. Reduktion von Nitrobenzol zu Azobenzol und Benzidin.

Die experimentelle Durchführung der alkalischen Reduktion ist bekannt und verläuft glatt, sei es, dass man nach Elbs und Kopp[1]) mit Natriumacetat in neutraler Lösung oder in nur schwach alkalischer Lösung arbeitet. Der Vorgang verläuft elektrisch quantitativ und chemisch nahezu quantitativ; höhere Temperatur unterstützt durch Erhöhung der Leitfähigkeit die Ausnutzung der Stromenergie.

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 5, 108.

Der chemische Vorgang der Azobenzolbildung ist von Haber[1]) und Bamberger[2]) klargelegt. Entweder führt eine Wasserabspaltung aus zwei Molekülen Phenylhydroxylamin oder Kondensation von Nitro-, bezw. Nitrosobenzol mit Hydrazobenzol, dem Reduktionsprodukt des Azoxybenzols, zum Azobenzol.

In den Thoncylinder wird zunächst reines Quecksilber gegossen, sodann eine Lösung von 10·8 g Nitrobenzol in 100 ccm Alkohol, welcher 2 g Natriumhydrat oder -acetat enthält, hinzugefügt und mit Stromdichten von 3—5 Amp., welche bei der Quecksilberkathode eine Intensität von ca. 0·2—0·5 Amp. entspricht, mit 9 Amp.-Stunden die Reduktion zum Azobenzol durchgeführt. Man muss genau darauf achten, dass kein Hydrazobenzol im Elektrolyten sich befindet und nötigenfalls, wenn es sich durch einen Überschuss an Stromenergie gebildet hat, durch einen Luftstrom die Oxydation zum Azobenzol bewerkstelligen, da sonst bei dem folgenden Säurezusatz direkte Umlagerung des Hydrazobenzols stattfindet und natürlich die Vorteile seiner Umlagerung im statu nascendi durch reichlichere Diphenylinbildung verloren gehen.

Sobald die Azophase erreicht ist, was sich bei der quantitativen Stromausnutzung leicht berechnen lässt, unterbricht man den Strom und setzt nun, wenn sich die Kathodenlösung auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, unter emsiger Thätigkeit des Rührers 25 g Schwefelsäure in 50 ccm Alkohol gelöst durch den Rückflusskühler in kleinen Portionen zu, wobei sich die Lösung nicht über 30—35° erwärmt. Sodann schaltet man den Strom in entsprechender Stärke ein und führt die Reduktion bis zum Benzidinsulfat durch, welches sich rein weiss abscheidet und durch Waschen völlig rein erhalten wird. Die Ausbeute an Benzidin beträgt 57—59 % des angewandten Nitrobenzols (76—80 % der Theorie), an Diphenylin etwa 2·8—3 % des Nitrobenzolgewichtes, etwas geringer ist die Menge des Anilins, welches bei diesem Prozess in untergeordneter Weise stets zu entstehen scheint.

II. Reduktion des Nitrobenzols zu Azoxybenzol.

Eine einfache, elektrolytische Methode zur Darstellung des Azoxybenzols ist bisher noch nicht bekannt. Zwar ist es das bei saurer und alkalischer Reduktion stets entstehende Produkt, welches fast bei allen nicht völlig durchgeführten Elektrolysen auftritt; die Ausbeuten jedoch in Bezug auf Strom und Substanz waren durchaus mangelhaft, wenn

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 271 (1900) (gemeinschaftlich mit C. Schmidt).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 274.

man von einem kleinen Versuch Habers[1]) absieht, welcher durch Begrenzung des Kathodenpotentials die Azoxyphase festgehalten hat.

Es zeigte sich nun, dass bei Suspension des Nitrobenzols in wässeriger Alkali- oder Alkalisalzlösung die elektrolytische Reduktion Azoxybenzol lieferte, ohne dass auch bei grossem Überschuss an Strommenge Azobenzol auftrat. Diese Beobachtung führte zu der folgenden Methode.

In wässerig-alkalischer Suspension wird Nitrobenzol zu Nitrosobenzol und zu Phenylhydroxylamin reduziert, deren Zusammentritt zu Azoxybenzol erfolgt, bevor bei entsprechenden Bedingungen das Phenylhydroxylamin weiter reduziert wird. Voraussetzung für den guten Verlauf des Versuches ist die Thätigkeit des Rührers, mit dessen Hilfe man trotz der geringen Löslichkeit des Nitrobenzols in Alkali- oder Alkalisalzlösungen selbst bei hohen Stromdichten quantitative Stromausbeute erreichen kann. Die Hauptfunktionen des Rührers sind die Verhütung von störenden Verarmungserscheinungen an der Kathode und die Herstellung einer stets an Nitrobenzol gesättigten Lösung mit grosser Geschwindigkeit.

Zur Ausführung des Versuches werden 10 g Nitrobenzol in 80 ccm 2—4 %iger wässeriger Alkali- oder Alkalisalzlösung suspendiert und die Flüssigkeit in der geschilderten Anordnung mit einer Quecksilberkathode (oder Nickeldrahtnetz) im Thoncylinder elektrolysiert.

Unter kräftiger Thätigkeit des Rührwerkes wird mit einer Kathodendichte von 5—7 Amp. pro 100 qcm die Elektrolyse bis zur regelmässigen Wasserstoffentwickelung durchgeführt; ein Verbrauch von 7 Amp.-Stunden genügt zur Durchführung des Versuches.

Die Kathodenflüssigkeit ist sodann mit einem hellgelben Öl erfüllt, welches alsbald erstarrt. Durch Wasserdampf werden Spuren von Anilin und Azoxybenzol übergetrieben. Das rückständige Öl wird, ebenso wie das angesäuerte Dampfdestillat, ausgeäthert und aus den ätherischen Auszügen das Azoxybenzol rein gewonnen. Die Ausbeute beträgt ca. 90 % der Theorie.

Ebenso wie das Azoxybenzol lässt sich aus *o*-Nitrotoluol das *o*-Azoxytoluol in hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 59—60° darstellen.

Reduktion des Azoxybenzols zu Benzidin.

9 g Azoxybenzol, 150 ccm Alkohol und 20 g konzentrierte Schwefelsäure werden in der beschriebenen Weise mit Quecksilberkathoden bei 25—30° unter emsiger Thätigkeit des Rührers elektrolysiert. Man wählt

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 507.

die Stromdichte so, dass eine Wasserstoffentwickelung nicht auftritt; die Grösse der zulässigen Dichte ist von der Art der Rührung in hohem Masse abhängig und deshalb am einfachsten durch den Versuch selbst zu ermitteln.

Nach Beendigung des Versuches ist die Flüssigkeit von einem dichten, weissen Niederschlag von Benzidinsulfat erfüllt. Man erhält 80—82 % der Theorie an reinem Benzidin. Auch hier entstehen als Nebenprodukte geringe Mengen von Anilin und Diphenylin, während eine Spaltung des Azoxybenzols nicht beobachtet wurde.

Anhang.

In seinen vor einiger Zeit erschienenen Arbeiten über die elektrische Reduktion von Nichtelektrolyten[1]), speziell des Nitrobenzols[2]), hat Haber mehrere Einwendungen gegen Anschauungen, welche ich früher[3]) entwickelt habe, erhoben. Dieselben betreffen drei Punkte, erstens den Einfluss von Stromdichte und Spannung auf den Reduktionsverlauf, ferner die Natur der die Reduktion besorgenden Ionen und schliesslich die Möglichkeit der chemischen Reaktionsfolgen bei der elektrischen Reduktion der Nitrokörper.

Meine Ansichten über die erste Frage habe ich in der vorangehenden Arbeit entwickelt, so dass ein nochmaliges Eingehen auf dieselben hier überflüssig erscheint.

Bezüglich des dritten Punktes, welcher den Reduktionsvorgang des Nitrobenzols selbst betrifft, hat Haber dem von mir gegebenen Schema der Sauerstoffentziehung und Wasserstoffaddition eine speziellere Bedeutung beigelegt, als ich beabsichtigt habe. Während ich nämlich ausdrücklich das von mir gegebene Schema[4]) als mögliche Stufenfolge der Reduktion der aromatischen Nitrogruppe bezeichnet und an Hand experimenteller Daten die Verschiedenheit des Verhaltens der einzelnen Nitroverbindungen in der Abhängigkeit von Konstitution, Substituenten etc. scharf hervorgehoben habe, wendet Haber das Schema direkt auf das Nitrobenzol selbst an. Es liegt mir nichts ferner, als in meinem Schema eine Beschreibung der Vorgänge selbst zu sehen; ich habe nur die Sauer-

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 193 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **32**, 271 (in Gemeinschaft mit C. Schmidt).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 39; **4**, 428 und: Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen.

[4]) Unsere Kenntnisse etc.

stoff entziehende Wirkung durch Metallionen von der Wasserstoff addierenden durch Wasserstoffionen zu trennen versucht, um zu zeigen, dass durch diese Scheidung den experimentellen Thatsachen in den Ergebnissen alkalischer und saurer Reduktion allgemein Rechnung getragen werden kann. Die experimentelle Spezialisierung eines jeden Vorganges betrachte ich vielmehr als das weitaus wichtigere, und ich erkenne gern an, dass durch Habers Untersuchungen diese Frage wesentlich gefördert worden ist. Die in Gemeinschaft mit C. Schmidt ausgeführte Arbeit behandelt vornehmlich den Mechanismus der Azobenzolbildung, deren Deutung aus dem Umsatz von Hydrazobenzol mit Nitrobenzol und Nitrosobenzol in allgemeinerer Übertragung zu komplizierten Vorstellungen, z. B. für die Elektrosynthese gemischter Azokörper führen würde. Dies erkennt Haber durch den Hinweis auf mögliche Sekundärreaktionen ausdrücklich an. Unterdessen hat mich Herr Prof. Haber durch liebenswürdige briefliche Mitteilung wissen lassen, dass auch nach seiner Überzeugung die von Bamberger[1]) angegebene Reaktion des Phenylhydroxylamins in alkoholischem Alkali:

$$2\,C_6H_5NHOH - 2\,H_2O = C_6H_5N{=}NC_6H_5$$

unter Umständen die Azobenzolbildung vorwiegend veranlassen könne. Diese Annahme beseitigt die Schwierigkeiten des Reaktionsverlaufes für gemischte Azokörper vollständig.

Ich werde im Einverständnis mit Herrn Prof. Haber die Versuche über die Elektrosynthese der gemischten Azokörper von diesen neuen Gesichtspunkten aus einer Wiederholung unterziehen, zumal, wie mir von einem Fachgenossen brieflich mitgeteilt wurde, die von mir gegebene Beschreibung zur sicheren Erreichung meiner Resultate nicht ausreichend zu sein scheint, so dass vielleicht zufällig getroffene, in ihrer Bedeutung aber noch nicht erkannte Versuchsbedingungen eine massgebende, ja möglicherweise entscheidende Rolle spielen, eine Erfahrung, die bei dem elektrochemischen präparativen Arbeiten schon häufiger gemacht wurde.

Die Einwendungen schliesslich, welche Haber[1]) gegen meine Ansicht von der Natur der die Reduktion besorgenden Ionen entwickelt, scheinen mir durchaus nicht stichhaltig zu sein.

Im Anschluss an Versuche, welche ich vor einer Reihe von Jahren[2]) über die elektrolytische Reduktion der Nitrobenzoësäuren anstellte, erklärte ich die verschiedene Wirkung saurer und alkalischer Reduktions-

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 267 (1900).
[2]) Zeitchr. f. Elektrochemie **2**, 529.

mittel aus der Verschiedenheit der reduzierenden Agenzien. In saurer Lösung bethätigen sich die Wasserstoffionen, in alkalischer die Alkali-, speziell die Natriumionen.

Unterdessen sind eine Reihe von Reaktionen[1]) bekannt geworden, welche die direkte Einwirkung von Natrium auf Nitrobenzol betreffen und als Stütze für die von mir entwickelten Anschauungen dienen können. Im wesentlichen ist auch Haber der Ansicht, dass man in alkalischer Lösung den Natriumionen die Reduktionsarbeit zuschreiben müsse, da die Annahme einer Reduktion durch Wasserstoffionen über die Geschwindigkeit, mit der sie sich nachbilden, „sehr weitgehende und nicht wahrscheinliche Vorstellungen" erfordert. Insofern stimmen Habers Anschauungen mit den meinigen überein, und wenn auch für die dynamische Formulierung des Reduktionsprozesses die Frage, ob Wasserstoff oder Natriumionen die wirksamen sind, bedeutungslos bleiben kann, so ist sie für die chemische Auffassung des Prozesses doch von grosser Bedeutung. Ich will nicht auf die zahlreichen Reaktionen eingehen, sowohl elektrochemische wie rein chemische, deren Verlauf die Annahme einer direkten sauerstoffentziehenden Wirkung durch Metallionen nahe legt, da die physikalische Auslegung Habers diese Möglichkeit durchaus nicht bestreitet.

Haber wendet sich weniger gegen meine Ansichten über den Reaktionsmechanismus, als vielmehr gegen die chemische Argumentation, die ich gegeben. Letztere hat Haber nun ganz missverständlich aufgefasst.

Nach den bisher wohl allgemein gültigen Anschauungen nimmt Haber an, dass auf der Elektrode zunächst eine Entladung der Ionen stattfindet, und dass nach dieser Entladung die reduzierende Wirkung in Erscheinung tritt. Denn bei der Ableitung seiner Formel:

$$\varepsilon n.F = R.T \ln \frac{C_R}{c_R}$$

sagt Haber[2]): „das reduzierende Agens wird an der Oberfläche der Kathode durch den Strom in demselben Masse abgeschieden, in dem es durch Wirkung auf den Depolarisator verbraucht wird." Diese Thatsache ermöglicht die Wahl der Formel, welche für „das Verhältnis von Konzentration und Druck bei dem abgeschiedenen, Reduktion übenden Agens an der Kathodenoberfläche" die Gültigkeit der Gasgesetze vor-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 195 (Hofmann und Geyger); **30**, 1572 (Löb); **32**, 2911 (Schmidt) u. a. m.

[2]) Diese Zeitschr. **32**, 195 (1900).

aussetzt. Nehmen wir diese Gültigkeit bei den in der Elektrode entstehenden festen Lösungen an, so befindet sich, wie Haber erwähnt, das Natrium an der Kathode im Zustand eines ungeheuer verdünnten Amalgams. Seine Konzentration ist in jedem Moment ein Faktor der Wirkungsfähigkeit des Natriums bei der elektrolytischen Aktion; sind neben den Natriumteilchen auch Wasserstoffteilchen an der Kathodenoberfläche, so gilt zweifellos die Gleichung:

$$R.T \ln \frac{P_H}{p_H} = R.T \ln \frac{P_{Na}}{p_{Na}},$$

so dass diese beiden an der Elektrodenoberfläche befindlichen Substanzen sicher „gleich stark" sind. Diese Konsequenz habe ich nie bestritten. Haber hat vielmehr, wie aus meinen früheren Ausführungen[1]) hervorgeht, mir missverständlicherweise eine falsche Ansicht zugeschrieben. Ich habe die Wasserstoffionen in der alkalischen Lösung, wie es unbedenklich geschehen darf, völlig vernachlässigt und als den für die Reduktion in Frage kommenden Wasserstoff nur den angesehen, welcher sekundär durch das Natrium aus dem Wasser ausgeschieden wird. Die Wirkungsfähigkeit dieses Wasserstoffs in statu nascendi ist nun durchaus nicht gleich der des Wasserstoffs oder des Natriums auf der Elektrodenoberfläche. Das aber müssen wir schliessen, dass „die Abscheidung der im Wasser vorhandenen Wasserstoffionen erfolgen muss, sobald der osmotische Druck der Wasserstoffionen und der elektrostatische Zug, also die Lösungstension des abgeschiedenen Natriums, die elektrolytische Lösungstension des Wasserstoffs zu überwinden vermag[2])." Es ist das derselbe Fall, wie bei der Ausfällung eines Metalles durch das andere; auch dann sagen wir, dass das positivere Metall das weniger positive aus seiner Lösung verdrängt. Genau in demselben Sinne und mit derselben Berechtigung stellte ich den stärker positiven Charakter des Natriums dem schwächer positiven des Wasserstoffs gegenüber.

Wenn ich ferner die Bindungsfestigkeit der Atome des Wassers, speziell des Hydroxyls oder des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff im Wasser, der des Sauerstoffs im Nitrobenzol gegenüber stellte, so geschah das in der Überzeugung, dass ein qualitativer Unterschied in den Bindungen des Sauerstoffs einerseits am Wasserstoff des Wassers andererseits am Stickstoff des Nitrobenzols nicht existiert. Freilich darin hat Haber recht: „zwischen *OH*- und *H*-Ionen besteht im Wasser keine Bindung, die unter Arbeitsaufwand zu zerlegen wäre", es sei denn die der elektro-

[1]) Unsere Kenntnisse in der organischen Elektrolyse etc., S. 64.
[2]) Nernst, Theoretische Chemie, S. 674.

statischen Anziehung. Wohl aber besteht im nicht dissociierten Wasser eine Bindung, die unter Arbeitsaufwand zerlegt werden muss, und dieser Arbeitsaufwand ist vergleichbar dem der Lösung des Sauerstoffs aus dem Nitrobenzol.

Nitrobenzol wird durch Natrium leicht zersetzt, ebenso Wasser. Bietet man dem Natrium beide Vorgänge dar, so wird der zuerst erledigt, welcher die geringste Arbeitsleistung erfordert. Das ist bei den Umständen der elektrochemischen Reduktion die Nitrobenzolzersetzung, wovon man sich leicht durch den Versuch überzeugen kann, welcher auf S. 658 beschrieben ist, wenn man den absoluten Alkohol durch verdünnten ersetzt. Meine Anschauungen stellen sich direkt auf den Boden des Versuches und bezwecken die Beschreibung eines ganz anderen Vorganges als den von Haber supponierten, wie er übrigens im weiteren Verlauf seiner Arbeit anerkennt.

Nachdem nämlich Haber zunächst die mir fälschlich zugeschriebene Anschauung, dass Wasserstoff- und Natriumionen an einer kathodisch polarisierten, im Gleichgewicht befindlichen Elektrodenoberfläche nicht gleich stark wirken, widerlegt, wendet er sich an einer folgenden Stelle seiner Arbeit[1]) der thatsächlich von mir geäusserten Auffassung zu, welche freilich gleichfalls missverständlich gedeutet und aus diesem Grunde für unrichtig gehalten wird.

Haber sagt: „Der Rücktritt eines mit dem Drucke P auf der polarisierten Elektrode befindlichen Natriumquantums in den Ionenzustand vermag ein äquivalentes Wasserstoffquantum aus dem Ionenzustand an die Elektrode so zu überführen, dass dasselbe dort den Druck P' hat, und zwar ist dieser Druck so beschaffen, dass der Wasserstoff, indem er nun seinerseits in den Ionenzustand zurückkehrt, dieselbe Arbeit leisten kann, welche das Natrium bei seinem Rücktritt zuvor zu leisten vermochte.“ Diese Äusserung Habers ist wieder zweifellos richtig, wendet sich aber durchaus nicht gegen meine Ansicht. Denn die Voraussetzung von dem Zutreffen der von Haber dargelegten Beziehung ist der Eintritt des vom Natrium verdrängten Wasserstoffs in die Elektrodenoberfläche. Findet derselbe statt, dann ist die ganze Frage wieder auf die bereits behandelte zurückgeführt, dass Wasserstoff- und Natriumionen in einer kathodisch polarisierten Oberfläche einer Elektrode dieselbe Arbeit zu leisten vermögen. In diesem Falle ist die Wasserstoffbildung eine elektrische Erscheinung, während ich, wie es wohl aus meinen Darlegungen[2]) hervorgehen dürfte, an die Wasserstoffentwickelung durch die sekundäre chemische Zersetzung des Wassers durch das ab-

[1]) Loc. cit. 268, Abschnitt II. [2]) Unsere Kenntnisse etc. S. 64.

geschiedene Natrium dachte. Hier handelt es sich genau, wie bei der chemischen Zersetzung des Wassers durch Natriumamalgam, um eine Verdrängung des Wasserstoffs im statu nascendi, bei dem eine vorherige Entladung in der Elektrodenoberfläche nicht anzunehmen ist, sondern für dessen Entwickelung, wie ich bereits erörterte, das Verhältnis der Lösungstension des Natriums zu dem elektrolytischen Lösungsdruck des Wasserstoffs massgebend ist. Dieser Prozess der Wasserstoffentwickelung ist natürlich für das System mit einem Verlust an freier Energie verbunden, in der Art, dass der so in Reaktion tretende Wasserstoff nicht dieselben chemischen Wirkungen hervorzurufen vermag, wie die zunächst an der Elektrode reagierenden Natriumionen.

Bezüglich der Schlussbemerkung Habers über das primäre Entstehen von Natriumoxyd und dessen Übergang in Natriumhydroxyd muss ich das Missverstehen meiner Anschauungen wohl auf die zu kurz gehaltene Anmerkung[1]) über die Unnötigkeit der Annahme einer Hydratisierung der Nitrogruppe zurückführen. Ich habe ganz selbstverständlich die Reaktion so aufgefasst, dass das Natrium bei der Nitrobenzolreduktion direkt in den Ionenzustand zurücktritt. Weil bei meiner ersten Publikation über die behandelte Frage die Annahme freier Sauerstoffionen Schwierigkeit machte, nahm ich die Hydratisierung der Nitrogruppe an, um nach vollendeter Reaktion die gewohnten Dissociationsprodukte der Natronlauge, Natrium- und Hydroxylionen, in der Lösung direkt folgern zu dürfen. Nachdem die Existenz der Sauerstoffionen mit den Beobachtungen im Einklang gefunden wurde, konnte ich die direkte Loslösung des Sauerstoffs aus der Nitrogruppe durch Natrium ohne thatsächliche Hydratisierung ohne weiteres folgern, da die Bildung dissociierter Natronlauge aus Natriumionen und Sauerstoffionen neben Hydroxylionen mit der Erfahrung nicht mehr im Widerspruch steht. Ich hätte demnach die Eigenschaft des Natriums, reduzierend zu wirken, ebenso aus seiner Fähigkeit, Sauerstoffionen zu bilden, wie aus seinem Vermögen, Hydroxylionen zu erzeugen, folgern können, ohne das Bild meiner Anschauung irgendwie zu modifizieren.

Durch diese Ausführungen glaube ich nachgewiesen zu haben, dass keine physikalisch-chemischen Bedenken gegen die Annahme vorliegen, dass in alkalischer Lösung die Natriumionen die Reduktionsarbeit besorgen, während eine grosse Reihe chemischer Vorgänge die Vorstellung der Reduktion durch Metallionen unterstützen, ja direkt auf sie hinweisen.

[1]) Loc. cit. S. 63.

Bonn, 20. Juli 1900.

Beeinflusst der Magnetismus chemische Reaktionen?[1])

Von

Alexandre de Hemptinne.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Bei chemischen Reaktionen unterscheidet man die Gleichgewichtszustände von den Erscheinungen, welche die Umwandlungen begleiten, d. h. den Reaktionsgeschwindigkeiten.

Wir werden hier zuerst untersuchen, welchen Einfluss der Magnetismus auf das chemische Gleichgewicht ausüben kann.

1. Einfluss des Magnetismus auf das chemische Gleichgewicht.

Bisher ist am meisten der Einfluss der Temperatur und des Druckes auf das Gleichgewicht untersucht worden. Hierbei erlauben die Gesetze der Thermodynamik, falls die Systeme gewissen Bedingungen gehorchen, die Aufstellung allgemeiner Gleichungen, die für das chemische Gleichgewicht Geltung haben. Dagegen vermag man von vornherein nicht bestimmt zu sagen, ob der Magnetismus auf das chemische Gleichgewicht Einfluss hat; man kann Annahmen machen, aber es muss dann entweder experimentell der Beweis dafür geführt werden oder mathematisch auf Grund allgemeiner bekannter Gesetze, welche die Wirkung des Magnetismus auf andere physikalische Erscheinungen zur Darstellung bringen.

Unter Benutzung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik zeigte P. Janet[2]), dass die Verbindungswärme des Eisens im magnetischen Felde kleiner ist als ausserhalb desselben. Er leitete daraus ab, dass das Eisen sich im magnetischen Felde weniger leicht in Verbindungen überführen lasse als sonst, aber er hat nicht das Gleichgewicht in Betracht gezogen, eine Frage, die uns interessiert, und die wir jetzt allgemein in Angriff nehmen wollen.

1. Betrachten wir ein chemisches System, das nicht magnetisiert ist und sich im Gleichgewicht befindet, und unterwerfen wir es dem

[1]) Deutsch von E. Brauer.

[2]) Journ. de physique (2) **6**, 286.

Einflusse eines Magnetfeldes. Dies ist gleichbedeutend mit der Überführung des Systems aus dem Unendlichen in das magnetische Feld. Werden mit k_1, k_2, ... die molekularen Magnetismen der reagierenden Stoffe und mit k_1', k_2', ... die der entstehenden Stoffe bezeichnet, so wird der Gesamtmagnetismus des Systems sein:

$$k_1 m_1 + k_2 m_2 + \cdots + k_1' m_1' + k_2' m_2' + \cdots = M + M'.$$

Beim Nähern des Systems an das magnetische Feld wird eine positive, negative oder keine Arbeit geleistet werden, je nachdem $M + M' > 0$, < 0, oder $= 0$ ist; sie werde mit $F_{\mathfrak{T}}(M + M')$ bezeichnet.

2. Dabei wird eine gewisse Wärmemenge frei $q \gtrless 0$ (Thomsonsche Wärme). Diese Erscheinung hängt von der Intensität des Magnetismus ab; man kann sie nur in sehr magnetischen Systemen schätzungsweise angeben, z. B. bei solchen, in denen Eisen vorhanden ist. In diesem Falle ist $q > 0$, in anderen Fällen, die experimentell nicht untersucht zu sein scheinen, kann q vernachlässigt werden. Die eben genannte Wirkung sei durch $F_q(M + M')$ dargestellt.

3. Die spezifische Wärme des Systems ändert sich im magnetischen Felde, wenn der Magnetismus mit der Temperatur variiert. Nun wird nach Stefan[1]) der Magnetismus des Eisens bei hoher Temperatur gleich Null, und daher muss seine spezifische Wärme im Magnetfelde grösser sein als draussen. Es sei $\mathfrak{T}$ die Arbeit, die erhalten wird, wenn man ein Stück Eisen aus dem Unendlichen zwischen die Pole eines Magneten bringt. Dann erhöhe man die Temperatur T des Eises, bis es entmagnetisiert ist (T_1). Wird die spezifische Wärme des Eisens im magnetischen Felde mit c' bezeichnet, so muss man hierbei die Wärmemenge $(T_1 - T)c'$, welche der Arbeit $E(T_1 - T)c'$ entspricht, zuführen. Alsdann bringe man das nicht magnetische Stück Eisen ins Unendliche zurück, was keine Arbeit erfordert, und kühle es auf die frühere Temperatur T ab. Bezeichnet man mit c die spezifische Wärme des Eisens ausserhalb des magnetischen Feldes, so wird man bei der Abkühlung eine Wärmemenge $(T_1 - T)c$ zurückgewinnen, die der Arbeit $E(T_1 - T)c$ entspricht. Nach dem zweiten Hauptsatze besteht nun die Beziehung:

$$\mathfrak{T} - E(T_1 - T)c' + E(T_1 - T)c = 0.$$

Daraus folgt:

$$c' - c = \frac{\mathfrak{T}}{T_1 - T}.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist positiv; daher muss $c' > c$ sein, d. h. die spezifische Wärme im magnetischen Felde ist grösser als draussen.

[1]) Wiener Berichte (2) **64**, 2117 (1871).

Mit Hilfe einer ähnlichen Überlegung würde man finden, dass der Einfluss des Magnetismus auf solche Körper Null ist, deren Magnetismus nicht mit der Temperatur veränderlich ist, und ferner, dass die spezifische Wärme im magnetischen Felde für solche Stoffe kleiner ist als ausserhalb, deren Magnetismus mit der Temperatur wächst. Die Erfahrung hat gelehrt, dass der zeitliche Magnetismus beim Eisen, Nickel und Kobalt zuerst mit der Temperatur zunimmt, bei hohen Temperaturen aber sinkt. Der Magnetismus der Salze des Eisens und ihrer Lösungen nimmt auch mit steigender Temperatur ab. Was endlich die diamagnetischen Stoffe betrifft, so hat man allgemein eine gleichmässige Abnahme mit steigender Temperatur gefunden. Bei diesen letzteren lässt sich leicht zeigen, dass die spezifische Wärme im magnetischen Felde ebenfalls grösser ist.

Bezeichnet man mit $\Delta F_c(M)$ die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme mit dem Magnetismus, so wird man also haben:

$$\Delta F_c(M) \gtrless 0,$$

je nach der Temperatur, bei der man untersucht.

4. In einem Mittel von der magnetischen Durchlässigkeit μ übt der Magnetismus Druck- und Spannungsänderungen aus, die durch die Beziehung $\frac{\mu}{8\pi} d^2$ gegeben sind. Diese können eine kleine Veränderung des Volums zur Folge haben, aber diese muss so klein sein, dass man sie vernachlässigen kann. Sie sind von Quincke untersucht worden und variieren mit der Stärke des Magnetismus; bei den Gasen, deren Magnetismus fast gleich Null ist, kann die Veränderlichkeit des Volums gleich Null gesetzt werden. Bei den flüssigen und festen Stoffen, deren Volum nur in sehr geringem Masse vom Drucke abhängig ist, kann man gleicherweise den Einfluss des Magnetismus auf das Volum vollständig vernachlässigen. Die Grösse $\Delta F_c(M)$ kann man demnach weglassen.

Denken wir uns folgenden Kreisprozess:

I. Ein im Gleichgewichte befindliches System werde aus dem Unendlichen zwischen die Pole eines Magneten gebracht; dazu ist eine positive Arbeit von der Grösse $F_x(M + M_1)$ nötig.

II. Berücksichtigt man die Thomsonsche Wirkung, so wird dabei die Wärmemenge $F_q(M + M_1)$ entwickelt.

III. Man lasse nun einen Faktor des Gleichgewichts, z. B. die Temperatur, sich ändern; es wird dann der Gesamtmagnetismus des Systems:

$$k_1 (m_1 - \Delta m_1) + \cdots + k_1' (m_1' - \Delta m_1') + \cdots,$$

oder:

$$M - \Delta M + M' + \Delta M'.$$

IV. Man bringe das System ins Unendliche zurück und

V. kühle es auf seine ursprüngliche Temperatur ab.

Ist Q die Reaktionswärme im magnetischen Felde und Q' ausserhalb desselben, so wird man haben:

$F_z(M+M_1)-F_z(M-\Delta M+M_1+\Delta M_1)$
[zu- und abgeführte wirkliche Arbeit],

$F_q(M+M_1)-F_q(M-\Delta M+M_1+\Delta M_1)$
[Thomsonsche Wärme],

$\Delta F_c(M-\Delta M+M_1+\Delta M_1)\Delta T$
[zu- oder abgeführte Wärme infolge der Veränderung der spezifischen Wärme mit dem magnetischen Felde],

$Q-Q'$ [Unterschied der Wärmetönung innerhalb und ausserhalb des magnetischen Feldes].

Dies ergiebt, alles in Arbeiten ausgedrückt:

$$\left.\begin{aligned} &F_z(M+M_1)-F_z(M-\Delta M+M_1+\Delta M_1)\\ &+E\{F_q(M+M_1)-F_q(M-\Delta M+M_1+\Delta M_1)\}\\ &+E\Delta F_c(M-\Delta M+M_1+\Delta M_1)+E(Q-Q') \end{aligned}\right\} = 0,$$

oder: $$F_z(\Delta M-\Delta M_1)+EF_q(\Delta M-\Delta M_1)$$
$$+E\Delta F_c(M-\Delta M+M_1+\Delta M_1)+E(Q-Q')=0,$$

oder: $$Q-Q'=\frac{1}{E}F_z(\Delta M-\Delta M_1)+F_q(\Delta M-\Delta M_1)$$
$$+\Delta F_c(M-\Delta M+M_1-\Delta M_1). \quad (1)$$

Die beiden ersten Glieder des Ausdruckes auf der rechten Seite der Gleichung sind je nach dem vorliegenden Falle positiv, negativ oder gleich Null; ob der dritte positiv, negativ oder gleich Null ist, hängt von der Temperatur ab, bei der man arbeitet; es wird also im allgemeinen $Q-Q'$ verschieden von Null sein. Das heisst aber, die Reaktionswärme innerhalb und ausserhalb eines magnetischen Feldes ist nicht dieselbe, und die Grösse und das Vorzeichen des Unterschiedes ist abhängig von der Temperatur und dem Magnetismus des Systems.

Die allgemeine Gleichung des chemischen Gleichgewichts wird durch die Beziehung dargestellt:

$$\frac{d\ln K}{dT}=\frac{q}{RT^2}. \quad (2)$$

Hierin ist q die Reaktionswärme und K die Gleichgewichtskonstante von der Form $K=\frac{m_1'm_2'm_3'\dots}{m_1m_2m_3\dots}$. Wenn q sich unter dem Einflusse des Magnetismus ändert, muss sich $d\ln K$ gleicherweise ändern. Das

Gleichgewicht wird sich in einem Sinne verschieben, den man voraussehen kann.

Es sei $\Sigma k_1 + \Sigma k_1' > 0$, d. h. es liege ein magnetisches System vor, dann giebt es noch die drei Möglichkeiten:

$$\Delta M \gtreqless \Delta M_1.$$

1. Ist $\Delta M > \Delta M_1$, d. h. mit Worten, wird durch eine Verschiebung des Gleichgewichts der Gesamtmagnetismus des Systems vermindert, dann sind die beiden ersten Glieder der rechten Seite der Gleichung (1) positiv. Der Wert des Ausdruckes $\Delta F(M - \Delta M + M_1 + \Delta M_1)$ hängt von der Versuchstemperatur ab; meistens wird er sehr klein oder Null sein. Daraus folgt, dass:

$$Q' - Q > 0,$$

und in diesem Falle wird sich das Gleichgewicht im Sinne des Pfeiles verschieben:

$$m_1 + m_2 + \ldots . \leftarrow m_1' + m_2' + \ldots .$$

2. Wenn $\Delta M < \Delta M_1$ ist, wird das Gegenteil eintreten.

3. Wenn endlich $\Delta M = \Delta M_1$ ist, was allgemein eintritt, wenn $\Sigma k_1 = \Sigma k_1'$ ist, wird der Magnetismus keinen Einfluss ausüben.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass in den meisten Fällen der Gesamtmagnetismus der entstehenden Stoffe dem der reagierenden Stoffe gleich ist. In allen diesen Fällen ist der Einfluss des Magnetismus notwendigerweise gleich Null.

Endlich kann man noch ein System haben, für das die Beziehung gilt:

$$\Sigma k_1 + \Sigma k_1' < 0,$$

das also insgesamt diamagnetisch ist. Auf eine ganz ähnliche Weise wie oben könnte man auch den Einfluss auf das Gleichgewicht des Systems untersuchen.

Zu diesen Fällen gehört auch der, wo diamagnetische Elemente eine magnetische Verbindung geben, wie es beim diamagnetischen Kupfer und Chlor der Fall ist, die magnetisches Chlorkupfer ergeben.

Wir wollen annäherungsweise die Grössenordnung des möglichen Einflusses des Magnetismus für den günstigsten Fall zu bestimmen versuchen.

Wir lassen Salzsäure auf weiches Eisen, das sich in einem magnetischen Felde befindet, einwirken; es entwickelt sich Wasserstoff, und wenn das System vollständig geschlossen ist, wächst sein Druck in dem Masse, als die Reaktion sich vollzieht. Die Gleichung (2) bezieht sich nur auf umkehrbare Systeme. Damit das System, mit dem wir uns beschäftigen, einen Gleichgewichtszustand erreichen kann, ist es notwendig,

dass, sobald eben dieser Zustand erreicht wird, eine Vermehrung des Wasserstoffdruckes eine Fällung von Eisen bewirkt. Wenn dies auch praktisch noch nicht verwirklicht worden ist und vorläufig nicht erreichbar ist, theoretisch ist es möglich. Wie Nernst[1]) gezeigt hat, hängt die Stellung des Wasserstoffs in der Spannungsreihe von seinem Drucke ab, und man kann denjenigen Druck berechnen, unter welchem Wasserstoff im Gleichgewichte wäre mit einem Metalle; bei noch grösserem Drucke würde er dieses aus seinen Salzen ausfällen. Die Reaktion kann daher als umkehrbar und das Gleichgewicht als möglich angesehen werden, und man kann die Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

darauf anwenden. Die Wärmetönung bei der Auflösung von Eisen in Salzsäure ergiebt sich aus der Gleichung:

$$Fe + 2HClaq = FeCl_2 aq + 2H + 21300 \text{ Kal.}$$

In einem geschlossenen Systeme, worin der Wasserstoff sich komprimiert, ist diese Wärmetönung noch grösser, und zwar um einen der Kompression der Gases entsprechenden Teil.

Ist 33 die Magnetisierungskonstante des Eisens, so beträgt die Arbeit, die zur Überführung der Volumeinheit Eisen von einem Punkte, wo der Magnetismus 10000 Einheiten beträgt, ins Unendliche nötig ist, $\frac{33 \times 10^8}{2}$ Erg; daraus folgt für die Überführung eines Äquivalents Eisen $\frac{56}{72} \cdot \frac{33 \times 10^8}{2}$ Erg oder 283 Kal. Um diese Grösse ist die Wärmetönung bei der Auflösung eines Aquivalents Eisen in Salzsäure, wenn sie im magnetischen Felde vor sich geht, zu vermindern. Wir vernachlässigen den Thomsoneffekt und den Magnetismus der Eisenchlorürlösung. Wenn wir ihn in Rechnung brächten, würde die Zahl 283 noch kleiner sein. Man sieht also, dass auch unter den günstigsten Bedingungen der Einfluss des Magnetismus auf die Reaktionswärme kaum 1·3‰ davon erreicht; das sagt deutlich, dass man an eine unmittelbare Bestimmung des Einflusses des Magnetismus auf das chemische Gleichgewicht bei den vorhandenen experimentellen Schwierigkeiten nicht denken kann.

Auf indirekte Weise kann man einen Versuch machen. Das Phasengesetz von Gibbs lehrt, dass alle Stoffe eines Systems im Gleichgewicht sind, wenn ihre chemischen Potentiale gleich sind; jede Ursache, welche

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 1 (1892).

die Potentiale verändert, ändert das Gleichgewicht. Andererseits misst unter bestimmten Bedingungen die elektromotorische Kraft einer Zelle das chemische Potential der Stoffe. Wenn also der Magnetismus auf die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette Einfluss hat, so wird er auch das Gleichgewicht beeinflussen. Herr Duhem hat diese Frage theoretisch geprüft und gefunden, dass der Magnetismus auf die elektromotorische Kraft von Ketten Einfluss besitzt, doch ist er sehr klein.

Eine ziemlich grosse Anzahl Forscher haben Versuche über die Beeinflussung der elektromotorischen Kraft von Ketten durch den Magnetismus angestellt; aber die erhaltenen Resultate stimmen sehr wenig überein, da zu grosse Versuchsfehler vorhanden sind. Nach Bucherer[1]) beträgt die durch Magnetismus hervorgerufene elektromotorische Kraft einer Zelle aus zwei identischen Eisenelektroden, die in eine neutrale Eisensalzlösung tauchen, nicht mehr als 0·00001 Volt.

Theoretisch ist demnach ein Einfluss des Magnetismus auf das chemische Gleichgewicht nicht zu leugnen; praktisch ist seine Grössenordnung aber viel zu klein, als dass er durch den Versuch gezeigt werden könnte.

2. Einfluss des Magnetismus auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Es liegen ziemlich viel Untersuchungen[2]) vor, die darauf hinausgingen, festzustellen, ob der Magnetismus chemische Reaktionen beeinflusse. Die meisten dieser Arbeiten, die einer begründeten Kritik entbehren, führen zu sich widersprechenden Ergebnissen. Eine neuere Arbeit von M. Löb[3]) verdient jedoch erwähnt zu werden. Der Verfasser hat die Reaktionsgeschwindigkeit im magnetischen Felde von einigen mit Verständnis ausgewählten chemischen Umwandlungen untersucht und alle Vorsichtsmassregeln getroffen, um Versuchsfehler zu vermeiden. Die untersuchten Reaktionen sind erstens die Oxydation von Ferrosulfat:

$$6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O$$

und zweitens die Reduktion von Ferrichlorid:

$$2HJ + 2FeCl_3 = J_2 + 2FeCl_2 + 2HCl.$$

Da der molekulare Magnetismus des dreiwertigen Eisens um ungefähr 25% grösser ist als der des zweiwertigen, hoffte der Verfasser, in

[1]) Wied. Ann. **58**, 564 (1896).
[2]) Siehe Wiedemann, Elektrizität und Magnetismus. 3. Band.
[3]) Americ. Chem. Journ. **13**, 145 (1891).

einem Magnetfelde von 10000 bis 18000 Einheiten einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit sehen zu können; eine solche Wirkung konnte jedoch nicht festgestellt werden, und auch die zweite Reaktion gab negative Resultate.

In einer ziemlich grossen Anzahl chemischer Reaktionen spielen die Ionen eine wichtige Rolle, auch treten sie oft als Katalysatoren auf, wie z. B. bei der Verseifung der Ester, der Inversion des Rohrzuckers. Gewöhnlich stellt man sie sich als elektrisch geladene Teilchen vor; andererseits weiss man, dass die Bewegung eines elektrischen Teilchens in einem Magnetfelde durch dieses beeinträchtigt wird. Man könnte demnach erwarten, dass ein Magnetfeld auf die elektrische Leitfähigkeit der Säuren und infolgedessen auf ihre katalytische Wirksamkeit bemerkbaren Einfluss haben müsste.

Humurzescu hat gefunden, dass in einem Magnetfelde von ungefähr 4000 Einheiten die Beeinträchtigung der elektrischen Leitfähigkeit sicher nicht mehr als 0·01 des Gesamtbetrages ausmacht. Wir haben diese Versuche in einem Felde von ungefähr 30000 Einheiten wiederholt und keinen schätzenswerten Einfluss finden können. Nach diesen Ergebnissen war es vorauszusehen, dass der Einfluss auf die katalytische Wirksamkeit der Säuren gleich Null sein würde. Doch hielten wir es für gut, eine unmittelbare Versuchsreihe auszuführen, da möglicherweise das Magnetfeld auf die Ionen in einer nicht vorhergesehenen Weise einwirken konnte, wie denn die Natur der Katalyse selbst nicht wohl bekannt ist. Die Versuche wurden so angestellt, dass der grösste Grad der Genauigkeit erreicht werden konnte. Es wurde eine bestimmte Menge Methylacetat in eine Flasche gebracht, die 50 ccm einer $^1/_5$-norm. Salzsäurelösung enthielt. Nach dem Umschütteln wurde der Inhalt in drei kleine flache Fläschchen von ungefähr 7 cm Durchmesser und 0·4 cm Dicke verteilt, deren Glaswände äusserst dünn gehalten waren. Die Flaschen wurden an die Stellen *d*, *e* und *f* eines sehr langen und flachen Gefässes gebracht (Fig. 1). Flasche *e* unterlag so der Einwirkung eines sehr kräftigen Elektromagneten (*A*, *B*), während bei *d* und *f* die magnetische Einwirkung nur schwach sein konnte. Um die drei Flaschen *d*, *e* und *f* möglichst auf konstanter Temperatur zu halten und die durch den elektrischen Strom und die magnetische Arbeit erzeugte Wärme abzuführen, wurde ein kräftiger Strom Leitungswasser durch das Ge-

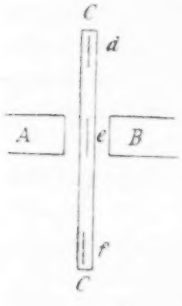


Fig. 1.

fäss C geschickt, der bei d ein- und bei f austrat. Ferner war bei d und f je ein Beckmannsches Thermometer angebracht, die die Temperaturschwankungen leicht auf ein Hundertstel Grad sichtbar machten. Während der ganzen Versuchsdauer hat die mittlere Differenz der Temperaturen an den beiden Stellen d und f des Bades niemals fünf Hundertstel Grad überschritten.

Am Ende eines genügend grossen Zeitintervalles wurde der Inhalt von d, e und f titriert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle verzeichnet. In der ersten Vertikalreihe sind die Versuchszeiten mit 5 Minuten als Einheit angegeben; die zweite Reihe enthält die relative Geschwindigkeit in der Flasche d, berechnet nach der bekannten Formel: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}$. Die dritte Reihe giebt die relative Geschwindigkeit in der Flasche f, die vierte das Mittel aus den beiden vorhergehenden, und die fünfte endlich die Geschwindigkeit in der Flasche e.

Zeit	Geschwindigkeit			Geschwindigkeit
	in d	in f	Mittel	in e
190	173	171	172	170
237	171	167	169	168
285	163	161	162·5	164
276	299	293	296	293
456	308	305	306·5	302

Die Unterschiede zwischen den Zahlen der beiden letzten Vertikalreihen sind kleiner als die Versuchsfehler. Der Einfluss eines Magnetfeldes von ungefähr 8000 Einheiten auf die katalytische Wirksamkeit von Ionen ist also gleich Null. Versuche mit Anwendung anderer Konzentrationen haben gleiche Ergebnisse geliefert. Endlich wurde auch die Einwirkung eines Magnetfeldes auf die Rohrzuckerinversion gleich Null gefunden.

Es ist zu bemerken, dass bei allen diesen Versuchen die Bedingungen so gewählt wurden, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr klein waren; d. h. es war in der Zeiteinheit die entwickelte chemische Energie gering im Vergleich zur angewandten magnetischen. Auf diese Weise hat man die günstigsten Bedingungen für eine Einwirkung.

Weiterhin haben wir Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens im Magnetfelde angestellt. Wir unterlassen jedoch, die ausführliche Beschreibung dieser Versuche zu geben, weil wir gefunden haben, dass die Versuchsfehler zu gross sind. In der That wird die Lösungsgeschwindigkeit der Metalle durch jede Ursache beeinflusst, die ihre Struktur mehr oder weniger verändert, und der Einfluss aus dieser

Quelle ist grösser als der, den der Magnetismus bewirken könnte. Der letztere kann in diesem Falle ausser auf die chemische Reaktion an sich auch auf die physikalische Struktur verändernd wirken.

Man kann sich noch auf einen anderen Gesichtspunkt stellen. Der Magnetismus übt unstreitig einen Einfluss auf den Lichtäther aus, wie die Erscheinungen der magnetischen Rotationspolarisation und das Zeemannphänomen beweisen. Andererseits beeinflusst die Natur der Ätherschwingungen mehr oder weniger merklich die chemischen Reaktionen; besonders beträchtlich ist dieser Einfluss bei lichtempfindlichen Verbindungen.

Es würde daher nicht erstaunlich sein, wenn man fände, dass das Magnetfeld die Schnelligkeit einer nur im Lichte sich vollziehenden chemischen Reaktion beeinflusste. Um dies zu untersuchen, wählten wir die Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff, deren Geschwindigkeit man im Bunsenschen Photometer messen kann. Das Arbeiten mit diesem Apparat birgt grosse experimentelle Schwierigkeiten; man lese darüber die Arbeiten von Bunsen und Roscoe[1]). Man kann daraus ersehen, welche peinliche Sorgfalt diese Gelehrten haben anwenden müssen, um konstante Resultate zu bekommen. Erst nach langem und mühsamem Studium haben sie Gemische von Chlor und Wasserstoff erhalten, deren Empfindlichkeit zu photometrischen Messungen dienen konnte.

Die Schwierigkeit liegt darin, dass ein Überschuss von wenigen Tausendsteln Chlor oder Wasserstoff im Gemisch schon eine um 25 bis 30 % veränderte Empfindlichkeit bedingen.

Ist schon unter gewöhnlichen Umständen die Herstellung eines passenden Photometers schwierig, so sind doch die Schwierigkeiten im Magnetfelde noch grösser, wo man eines Schutzes gegen die von den Polen des Magneten entwickelte Wärme bedarf. Um in einem möglichst kräftigen Magnetfelde arbeiten zu können, liessen wir ein sehr flaches Photometer bauen, so dass der Polabstand ungefähr 1 cm betragen konnte. Der Behälter R des Photometers (Fig. 2) war aus ganz dünnem Glase, flach, von ungefähr 0·5 cm Dicke und 7 cm Durchmesser. Er wurde zwischen die Pole gebracht und tauchte in eine flache, gläserne Wanne, durch die ein Strom Leitungswasser floss, wodurch die Temperatur des Photometergases unbeeinflusst von der durch den Elektromagneten entwickelten Wärme ziemlich konstant blieb. Die Röhre F (Fig. 2) war durch einen Schliff mit der elektrolytischen Entwickelungszelle von Chlor-

[1]) Pogg. Ann. **96**, 373; **100**, 43. 481.

knallgas und den übrigen Apparaten verbunden, die von Bunsen und Roscoe beschrieben worden sind. Um ein gutes Gasgemisch zu erhalten, musste der Gasstrom mehrere Tage durch den Apparat gehen. Als Lichtquelle diente ein kleiner Acetylengasbrenner, der durch Acetylen von konstantem Drucke gespeist wurde. Ihre Intensität konnte als praktisch unveränderlich während der Dauer des Versuches angesehen werden. Sie befand sich an der Stelle L (Fig. 3); sie wirkte auf das Gas-

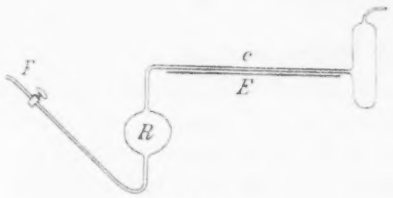


Fig. 2.

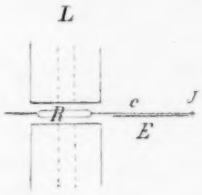


Fig. 3.

gemisch des Photometers (R) durch ein Bohrloch von 1·5 cm Weite im Magneten (in der Figur punktiert angedeutet). Es ist dies die gleiche Versuchsanordnung wie für Versuche mit polarisiertem Lichte. Alle anderen Teile des Apparats waren gegen diffuses Licht geschützt. Da trotz aller Vorsichtsmassregeln die Versuchsbedingungen ziemlich ungünstig sind, ist man niemals sicher, für zwei aufeinander folgende Gasgemische die gleiche Empfindlichkeit zu finden. Wir haben daher jede Versuchsreihe mit demselben Gasgemisch unternommen. Der Verlauf eines Versuches war folgender: Nachdem die Acetylenflamme angezündet war, begann der flüssige Zeiger J, sich mit wachsender Geschwindigkeit zu verschieben, die nach einiger Zeit konstant wird. Man beobachtete nun den Gang des Tropfens in der Zeit T und verglich die auf der Skala E inzwischen zurückgelegten Strecken. Waren die in gleichen Zeiten durchlaufenen Strecken gleich geworden, so wurde während eines gleichgrossen Zeitintervalls der Strom durch den Elektromagneten geschickt, während der Dauer des nächsten Intervalls wieder unterbrochen und so fort; das Gasgemisch vereinigt sich also während gleicher Zeiten abwechselnd innerhalb und ausserhalb des magnetischen Feldes.

Folgende Tabellen vereinigen die Ergebnisse. In der ersten Vertikalreihe steht die Zeit in Minuten, welche vom Beginn der Konstanz der Verschiebungen an gezählt wurden. In der zweiten Reihe befinden sich die Strecken in Millimetern, über welche sich die Flüssigkeitsmarke J verschob. Der Buchstabe E steht bei den Zahlen, die dann erhalten wurden, wenn das Magnetfeld in der Stärke von ungefähr 10000 Ein-

heiten erregt wurde. Wir unternahmen mehrere Versuchsreihen, jede mit einem neuen Gasgemisch und manchmal mit anderer Intensität.

1. Reihe.

Zeiten	Verschiebung
2	57
4	56 *E*
6	56
8	55 *E*
10	56

2. Reihe.

2	64
4	63 *E*
6	62
8	65 *E*
10	61

3. Reihe.

2	58
4	60 *E*
6	61
8	59 *E*
10	57

Wir stellten auch einige Versuche mit polarisiertem Lichte an. Es genügte dazu, einen Polarisator in die Bohrung des Magnetschenkels *B*, durch die das Licht eintritt, einzuführen. Da der Polarisator das Licht stark absorbiert, so musste mit einer stärkeren Lichtintensität gearbeitet werden. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind folgende:

1. Reihe.

Zeiten	Verschiebung
2	19
4	20 *E*
6	20
8	21 *E*
10	19·5

2. Reihe.

2	29
4	31·5 *E*
6	30
8	31 *E*
10	33

Die Versuchsfehler können 4 oder 5 % erreichen; die Abweichungen zwischen den Zahlen, die innerhalb und ausserhalb des Magnetfeldes erhalten wurden, sind nicht einmal so gross.

Indem wir endlich den Apparat noch ein wenig abänderten, erhielten wir noch eine Versuchsreihe, wobei das Licht senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien einwirkte. Wir unterlassen, die Einzelheiten dieser Versuche zu geben, da ihre Resultate den vorhergehenden analog sind.

Aus allen diesen Versuchen kann man ableiten, dass der Magnetismus keinen angebbaren Einfluss auf die Vereinigungsgeschwindigkeit von Chlorknallgas unter dem Einflusse des Lichtes hat.

Wenn einerseits die Wirkung des Magnetismus auf die die Moleküle umgebende Ätheratmosphäre feststeht, und wenn andererseits das Licht, eine Störung des Äthers, gewisse chemische Reaktion zweifellos beeinflusst, so kann man von diesen Ergebnissen überrascht sein, die sich jedoch erklären lassen, wenn man annimmt, dass die Grössenordnung der magnetischen Wirkung klein ist gegenüber der Wirkung anderer Einflüsse.

Wir wollen diese relative Grössenordnung zu schätzen versuchen.

Betrachten wir ein Gas. Das Zeemannphänomen, das man in einem ziemlich kräftigen Magnetfelde beobachten kann, zeigt uns eine geteilte Spektrallinie, was sich aus der Änderung des Brechungsindex ergiebt, die selbst eine Folge der Links- und Rechtsrotationspolarisation ist. Die Erscheinung lässt sich nur bei grosser Dispersion beobachten, und auch dann ist der Abstand der Linien sehr klein. Daher kann die Änderung des Brechungsindex nur einen Bruchteil des Brechungsvermögens ausmachen. Zeemann hat gefunden, dass in einem Felde von 10000 C. G. S.-Einheiten für die *D*-Linie:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{40000}$$

ist. Die Grössenordnung des Einflusses auf die Ätherschwingungen ist also sehr klein.

Man gelangt zu demselben Schlusse, wenn man die Erscheinung der magnetischen Rotationspolarisation näher prüft. Die Rotation ist der Schicht der durchdrungenen Substanz proportional. Man kann also daraus für jedes Molekül die Grössenordnung der Rotation ableiten. H. Becquerel hat in seiner Studie über die Rotationspolarisation der Gase im Magnetfelde gefunden, dass die roten Strahlen beim Durchgange durch eine Luftsäule von 27 m eine Rotation von 6·17′, die grünen eine solche von 7·67′ erfahren. Wir wollen für gewisse Strahlen eine Rotation von 10′ annehmen. Mittels der kinetischen Gastheorie kann man nun berechnen, dass in 1 ccm vom Drucke 76 cm Quecksilber un-

gefähr 5×10^{19} Moleküle sind, dass daher ein Lichtstrahl, der 1 ccm durchstrahlt, $\sqrt[3]{5 \times 10^{19}} = 3{\cdot}68 \times 16^6$ Gasmoleküle trifft. Wenn 10′ die Drehung für eine Säule von 2700 cm beträgt, so wird die Rotation für das Molekül sein:

$$\frac{10}{3{\cdot}68 \times 10^6 \times 2700}' = \frac{1}{973 \times 10^6}'$$

oder angenähert eine Winkeldrehung von $\frac{1}{10^8}'$. Die Störung, welche die Ätherhülle jedes Moleküls erfährt, ist somit ausserordentlich klein. Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass wir nicht zu erstaunt sein dürfen, negative Resultate erhalten zu haben. Es ist ohne Zweifel derselbe Grund, weswegen wir einen Einfluss des Magnetismus auf die Phosphorescenz[1]) nicht finden konnten.

Wir ziehen danach den Schluss: Wenn auch der Theorie gemäss der Magnetismus auf das chemische Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit einen Einfluss haben muss, so ist doch in der Praxis dieser Einfluss zu gering, um beobachtet werden zu können.

Diese Regel ist jedoch nicht auf Reaktionen anwendbar, die unter dem Einflusse elektrischer Entladungen vor sich gehen; in diesem Falle vermindert sich die Reaktion im magnetischen Felde, da die elektrische Energie geschwächt wird.

---

[1]) Bull. de l'Acad. de Belgique.

Gent, den 15. Mai 1900.

Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik. VII.

Von

P. Duhem [1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

Über einige Annäherungsmethoden, nach welchen man ein System untersuchen kann, welches von zwei Variablen mit Hysteresis abhängt.

§ 1. Scheinbare Überschneidungen der Bahnen gewisser dauernder Änderungen der Metalle.

Die allotropen oder chemischen Umwandlungen, durch welche die Wirkungen des Abschreckens, Anlassens und Kaltschmiedens erklärt werden, sind von den verschiedenen Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Metalle begleitet, und dadurch werden ihre Gesetze verwickelt. Sie erklären gewisse Besonderheiten, welche, wenn man diese Umwandlungen nicht berücksichtigte, im Widerspruch mit der von mir entwickelten Theorie erscheinen würden.

Wir wollen ein durch eine normale Variable α bestimmtes System betrachten, welcher die äussere Bedingung A entspricht, und die ausführbaren isothermen Änderungen dieses Systems untersuchen. Wir wissen, dass eine solche Änderung in der Ebene $AO\alpha$ durch Stücke von aufsteigenden Linien, die mit Stücken von absteigenden Linien abwechseln, dargestellt wird. Durch einen Punkt der Ebene $AO\alpha$ geht nur eine einzige aufsteigende und nur eine einzige absteigende Linie, so dass zwei aufsteigende Linien und ebenso wenig zwei absteigende Linien sich niemals schneiden können.

Das bleibt nicht mehr so, wenn das System von zwei normalen, bevorzugten Variablen α und β abhängt. Wir wollen die Temperatur T und die Bedingung B, welche zur Variablen β gehört, konstant halten, und die Bedingung A sich ändern lassen. Die Bahn des darstellenden

[1]) Übersetzt von G. Bredig.

Punktes des Systems ist eine schiefe Kurve im Raume $OA\beta\alpha$, die Projektion dieser Kurve auf die Ebene $AO\alpha$ kann zwei scheinbare Schnittpunkte zweier Projektionen von zwei Linien zeigen, welche sich im Raume nicht schneiden.

Wenn α eine physikalische Eigenschaft eines Metalles (Magnetisierungsstärke, Dehnung, Biegung, Torsion) und β die Variable chemischer Natur ist, welche den Härtegrad des Metalles bestimmt, so werden wir in der Ebene $AO\alpha$ scheinbare Überschneidungen entweder zwischen den beiden aufsteigenden oder zwischen den beiden absteigenden Linien feststellen können.

Die Figuren, durch welche Herr Ewing in seiner grossen Abhandlung über die magnetische Hysteresis[1]) die Anderungen der Magnetisierungsstärke eines Eisenstabes als Funktion der Feldstärke darstellt, zeigen zuweilen solche scheinbare Schnittpunkte. Die Fig. 1, welche eine Wiedergabe der Fig. 26, Tafel 61 der Ewingschen Abhandlung ist, zeigt diese Überschneidungen mit besonderer Deutlichkeit.

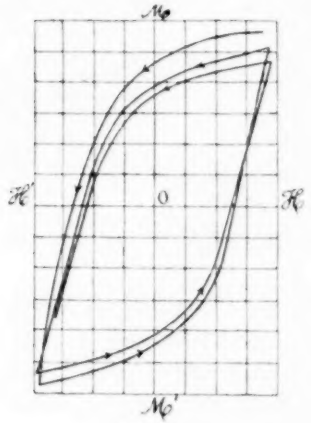


Fig. 1.

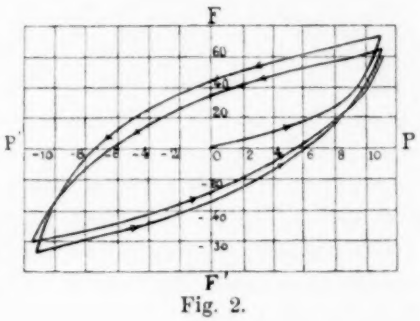


Fig. 2.

Herr Cantone[2]), welcher die Durchbiegung einer angelassenen Messingplatte untersuchte und die Gesetze dieser Biegung in einer Ebene darstellte, wo die biegenden Belastungen als Abscissen und die Biegungspfeile als Ordinaten aufgetragen waren, hat dabei die von Fig. 2 wiedergegebene Kurve erhalten. Die scheinbaren Überschneidungen sowohl

[1]) Experimental researches in magnetism (Philos. Transact. of the Royal Soc. of London **176**. 1885).

[2]) Sull' accommodazione elastica (Atti della Reale Accademia dei Lincei (5), Rendiconti **2**, 385. 1893).

der beiden aufsteigenden wie der beiden absteigenden Linien sind hier sehr deutlich erkennbar.

Schliesslich giebt Herr H. Bouasse[1]) in seiner Untersuchung über die Torsion der Platindrähte Figuren (Nr. 11, 12 und 13) an, auf denen man auch scheinbare Überschneidungen bemerkt. Ich gebe sie hier nicht wieder, weil ich aus der Lektüre der Abhandlung von H. Bouasse nicht habe erkennen können, ob diese Figuren die direkte Darstellung seiner Versuchsdaten oder nur Schemata zur Deutung der Erscheinungen, wie sie Herr Bouasse aufgefasst hat, sind.

§ 2. Über ein System, wo die Härtung nur säkulare Änderungen erfährt.

Die Untersuchung eines Systems, dessen Eigenschaften gleichzeitig abhängig sind von einer seinen chemischen oder allotropischen Zustand bestimmenden Variablen —, die wir nach unserer Vereinbarung den Härtungsgrad nennen, — und von einer anderen Variablen, welche irgend eine physikalische Eigenschaft definiert, und welche wie die erste zu dauernden Änderungen fähig ist, erweist sich im allgemeinen als sehr verwickelt. Diese Untersuchung enthält, ausser den in meiner[2]) Abhandlung III aufgestellten allgemeinen Theoremen, als strenge Theoreme nur einige Reziprozitätssätze, welche ich an anderer Stelle[3]) bewiesen und auf den gegenseitigen Einfluss von Dehnung und Magnetismus angewandt habe. In gewissen Fällen aber sind gewisse Annäherungen erlaubt, welche diese Untersuchung äusserst vereinfachen. Wir wollen uns nun vor allem mit diesen Annäherungen befassen.

Im § 3 des Kapitels I meiner vorangehenden Abhandlung hat uns die Besprechung der Versuche von Carl Barus und Vincent Strouhal gezeigt, dass bei den tiefen oder nur mässig hohen Temperaturen ein ausgedehntes Gebiet vorhanden war, das wir das Gebiet der säkularen Härtungsänderungen genannt haben. Solange sich der darstellende Punkt nur im Inneren dieses Gebietes verschiebt, erfährt der Härtungsgrad nur äusserst kleine dauernde Veränderungen. Man kann zudem voraussetzen, dass der Zustand des Systems nicht allein von der Härtung, sondern auch von einer anderen Variablen abhängt, und dass die dauernden Veränderungen dieser letzteren nicht der Voraussetzung unter-

[1]) Sur la torsion des fils fins (Thèse de la Faculté des Sciences de Paris 1897).

[2]) Diese Zeitschr. **23**, 497 (1897).

[3]) Sur les déformations permanentes et l'hystérésis. V Mém. Etude de divers systèmes dépendant de deux variables. Ch. I und Ch. II. Mém. de l'Acad d. Belgique LVI, 1898.

worfen sind, sehr klein zu bleiben. Man gelangt so zur Untersuchung der folgenden allgemeinen Aufgabe:

Ein System ist durch die Temperatur T und durch zwei bevorzugte Variable α und x, die den äusseren Bedingungen A und X entsprechen, bestimmt. Jede ausführbare Änderung dieses Systems erfüllt die beiden Gleichungen:

$$dA = \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(\alpha, x, T)}{\partial \alpha^2} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(\alpha, x, T)}{\partial \alpha \, \partial x} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(\alpha, x, T)}{\partial \alpha \, \partial T} dT + f_\alpha(\alpha, x, T, A, X) |d\alpha|, \tag{1}$$

$$dX = \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(\alpha, x, T)}{\partial \alpha \, \partial x} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(\alpha, x, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(\alpha, x, T)}{\partial x \, \partial T} dT + f_x(\alpha, x, T, A, X) |dx|. \tag{2}$$

Man stellt sich die Aufgabe, die Änderungen dieses Systems zu untersuchen unter der Annahme, dass die Funktion f_x sehr klein sei im Verhältnis zu den übrigen Funktionen, welche in den verschiedenen Ausdrücken der Gleichungen (1) und (2) auftreten.

Die Gleichung (2) lässt sich nach Integration zwischen den beiden Zuständen 0 und 1 des Systems schreiben:

$$\left[X - \frac{\partial \mathfrak{f}(\alpha, x, T)}{\partial x}\right]_0^1 = \Sigma f_\alpha(\alpha, x, T, A, X) |dx|. \tag{3}$$

Wir nehmen an, dass x der Voraussetzung unterworfen sei, nur Änderungen zu erfahren, die nicht sehr gross sein sollen. Damit $\Sigma |dx|$ einen sehr grossen Wert von der Grössenordnung von $\frac{1}{f_x}$ habe, wird es notwendig und zureichend sein, dass x eine sehr grosse Zahl von abwechselnden Vergrösserungen und Verminderungen erfahren habe. Ohne dieses ist das zweite Glied der Gleichung (3) eine sehr kleine Grösse, und

$$\left[X - \frac{\partial \mathfrak{f}(\alpha, x, T)}{\partial x}\right]_0^1$$

unterscheidet sich wenig von Null.

Wir wollen also einen wohlbestimmten Anfangszustand des Systems nehmen und mit C den Wert von

$$\left[X - \frac{\partial \mathfrak{f}(\alpha, x, T)}{\partial x}\right]$$

in diesem Anfangszustande bezeichnen. Wenn die Änderungen, welche das System beim Übergange von diesem Anfangszustande in seinen augenblicklichen Zustand erfahren hat, der

Grösse $\Sigma |dx|$ nicht einen sehr grossen Wert von der Grössenordnung von $\frac{1}{f_x}$ erteilen, so werden wir in dem augenblicklichen Zustande und in jedem benachbarten die angenäherte Gleichung:

$$X - \frac{\partial \mathfrak{f}(a, x, T)}{\partial x} = C \tag{4}$$

schreiben können. Wir wollen diese Gleichung nach x auflösen, sie wird uns geben:

$$x = \xi(a, T, X, C). \tag{5}$$

In der Gleichung (1) wollen wir x durch diesen Wert (5) ersetzen.

Wenn wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} F(a, T, X, C) &= \mathfrak{f}[a, \xi(a, T, X, C), T], \\ g_a(a, T, X, A, C) &= f_a[a, \xi(a, T, X, C), T, A, X], \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

so wird die Gleichung (1) zu:

$$\begin{aligned} dA = \frac{\partial^2 F(a, T, X, C)}{\partial a^2} da + \frac{\partial^2 F(a, T, X, C)}{\partial a \partial X} dX \\ + \frac{\partial^2 F(a, T, X, C)}{\partial a \partial T} dT + g_a(a, T, X, A, C) |da| \end{aligned} \tag{7}$$

werden.

Dies ist die Formel, welche uns da kennen lehren wird, wenn wir die Werte von dA, dX und dT kennen, ohne dass wir uns vorher mit dx zu beschäftigen hätten.

Nehmen wir im besonderen an, dass die Wirkung X konstant bleibe. Dies geschieht sicherlich in dem Falle, wo x den Härtungsgrad bezeichnet, denn in diesem Falle ist die dieser Variablen entsprechende äussere Bedingung identisch Null. Wir können also $dX = 0$ setzen und ausserdem X nicht mehr unter den Variablen auftreten lassen, von denen die Funktion F abhängt. Die Ungleichung (7) wird zu:

$$dA = \frac{\partial^2 F(a, T, C)}{\partial a^2} da + \frac{\partial^2 F(a, T, C)}{\partial a \partial T} dT + g_a(a, T, A, C) |da| \tag{8}$$

werden. Diese Gleichung, wo C eine Konstante ist, hat genau die Form der Gleichung, welche die ausführbaren Änderungen eines Systems beherrscht, dessen Zustand nur von einer einzigen normalen Veränderlichen ausser der Temperatur abhängt. Man wird hier alles das wiederholen können, was in der Abhandlung V Kapitel I[1]) gesagt worden ist.

Wenn also ein System, dessen Härtung nur säkulare dauernde Veränderungen erfährt, noch von einer anderen, zu

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 641 (1900).

dauernden Veränderungen fähigen Variablen abhängt, so wird diese letztere in jeder Beziehung ähnlichen Gesetzen unterworfen sein, wie sie die dauernden Änderungen eines Systems beherrschen, welches durch eine einzige normale Veränderliche ausser der Temperatur bestimmt ist.

Insbesondere wird die durch Gleichung:

$$g_\alpha(\alpha, A, T, C) = 0 \tag{9}$$

im Raume A, T, α bestimmte Oberfläche in dieser Theorie die Rolle der natürlichen Zustandsfläche spielen.

Für dieses erste Theorem giebt es reichliche Beispiele. Die meisten Systeme, welche man gewöhnlich als Beispiele für Systeme nimmt, die nur von einer einzigen zu Hysteresis fähigen Variablen abhängen (z. B. magnetisierter Stab, gedehnter oder tordierter Draht) sind in Wirklichkeit Systeme, welche nicht allein von dieser ersten Variablen, sondern auch noch vom Härtungsgrade abhängen. Indessen erfährt unter den Bedingungen, bei welchen man gewöhnlich die dauernden Änderungen dieser Systeme untersucht hat, die Härtung nur säkulare dauernde Veränderungen. Diese Systeme benehmen sich also so, als wenn sie nur von einer einzigen mit Hysteresis behafteten Variablen abhingen.

Es ist wichtig, zwischen den Systemzuständen, welche in dieser angenäherten Theorie die Rolle von natürlichen Zuständen spielen, und den echten natürlichen Systemzuständen einen klaren Unterschied zu machen.

Jedem Systeme der Werte von A, X und T entspricht ein einziger natürlicher Zustand (α, x) des Systems, welcher durch die beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} f_\alpha(\alpha, x, T, A, X) &= 0, \\ f_x(\alpha, x, T, A, X) &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

bestimmt ist. Wir werden sagen, dass diese beiden Gleichungen die eigentlichen natürlichen Zustände definieren.

Dagegen sind die Zustände, welche die Rolle von natürlichen Zuständen in der vereinfachten Theorie spielen, wo nur die eine Variable α mit Hysteresis behaftet ist, durch die Gleichungen:

$$g_\alpha(\alpha, T, X, A, C) = 0, \tag{9a}$$

$$x = \xi(\alpha, T, X, A, C) \tag{5}$$

definiert, welche man nach der zweiten Gleichung (6) auch noch schreiben kann:

$$\left.\begin{aligned} f_\alpha(\alpha, x, T, A, X) &= 0, \\ x &= \xi(\alpha, T, X, A, C). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die Gesamtheit dieser Zustände ist nur so lange bestimmt, als man den konstanten Wert C angiebt. Wir werden ihnen den Namen „fiktive natürliche Zustände bezüglich eines gegebenen Wertes C der Konstante“ geben.

Die soeben gegebene angenäherte Theorie ist auf ein System anwendbar, welches von einem bestimmten Anfangszustand ausgeht und von diesem aus gewisse Änderungen durchläuft, die den folgenden beiden Einschränkungen unterworfen sind:

1. Keine dieser Änderung ist so weit, dass sie das System aus dem Gebiete herausführt, wo die dauernden Änderungen der Variablen x rein säkulare sind, d. h. wo f_x einen sehr kleinen Wert hat.

2. Diese Änderungen sind nicht zahlreich genug, dass $\Sigma |dx|$ einen sehr grossen Wert von der Ordnung von $\frac{1}{f_x}$ hätte.

Wir wollen augenblicklich die erste Bedingung als erfüllt ansehen. Wenn wir C den Wert geben, welcher den Anfangszustand des Systems bestimmt, so werden wir mit einer genügenden Annäherung durch die Gleichungen (5) und (7) eine Reihenfolge von Systemänderungen darstellen können. Wenn sich aber diese Reihe ins Ungemessene verlängert, so wird $\Sigma |dx|$ eine sehr bedeutende Grösse von der Ordnung von $\frac{1}{f_x}$ werden, und die Annäherung wird nicht mehr genügend sein. Wenn wir von neuem eine angenäherte Darstellung der weiteren Änderungen des Systems erhalten wollen, werden wir als neuen Anfangszustand einen derjenigen Zustände nehmen müssen, in welche das System zuletzt gelangt ist. Wir müssen dann den Wert C' berechnen, den in diesem Zustande die Grösse

$$\left[X - \frac{\partial \mathfrak{F}(\alpha, x, T)}{\partial x}\right]$$

annimmt, und diesen Wert C' für den Wert C in den vorangehenden Gleichungen einsetzen. Die neue so erhaltene, angenäherte Darstellung wird für eine erweiterte Reihenfolge von Änderungen des Systems gültig sein. Wenn sich aber auch diese Reihe ins Ungemessene fortsetzt, so muss man wiederum auch diese vorangehende Darstellung ändern, indem man den Wert C' der Konstanten auslöscht und ihn durch einen neuen Wert C'' ersetzt.

Wir wollen die Betrachtungen durch ein Beispiel klar machen. Denken wir uns die Wirkung X als unveränderlich, wie es vorkommt, wenn die Variable x der Härtungsgrad eines Metalles ist. Wir setzen ausserdem die Temperatur T als konstant gehalten voraus und wollen nun

die isothermen Änderungen untersuchen, welche durch die Veränderungen der Bedingung A bestimmt sind.

Denken wir uns z. B., die Bedingung A schwanke beständig zwischen zwei Grenzwerten A_0 und A_1 hin und her.

Wir nehmen das System in einem gewissen Anfangszustande, in welchem

$$\left[X - \frac{\partial \mathcal{f}(a, x, T)}{\partial x}\right]$$

den Wert C hat, und betrachten die Gleichung (8), welche diesem Werte von C entspricht. Es giebt einen einfachen, isothermen Kreisprozess, dessen ganzer Verlauf die Gleichung (8) erfüllt, und dessen Spitzen die bezüglichen Abscissen A_0 und A_1 haben. Dieser Kreisprozess ist offenbar in Bezug auf Form und Lage bestimmt, wenn man die Werte der vier Grössen A_0, A_1, T und C kennt. Wir wollen ihn $\gamma(A_0, A_1, T, C)$ nennen.

Wenn die fiktiven natürlichen Zustände bezüglich des Wertes C der Konstanten stabile natürliche Zustände sind — und wir wollen das annehmen —, so wird die Bahn des darstellenden Punktes, welche zu jeder vollständigen Schwankung $A_0 A_1 A_0$ gehört, von einer Schwankung zur anderen ihre Form in der Weise ändern, dass sie sich dem Kreisprozesse $\gamma(A_0, A_1, T, C)$ nähert. Am Ende einer gewissen Anzahl von Schwankungen wird sie sich nur sehr wenig von diesem Kreisprozesse unterscheiden. Wir wollen nun die Schwankungen der Bedingung A beliebig lange fortsetzen. Am Ende einer genügenden Zahl von Schwankungen werden wir feststellen, dass die Bahn des Punktes ihre Gestalt geändert und sich in merklicher Weise verschoben hat. Diese Bahn wird nur noch sehr wenig von einem geschlossenen Kreisprozesse verschieden sein, aber dieser wird nicht mehr der Kreisprozess $\gamma(A_0, A_1, T, C)$ sein. Wenn wir einen Zustand des Systems nehmen, der durch einen der Punkte der augenblicklichen Bahn gekennzeichnet ist, und wenn wir den Wert C' berechnen, welchen die Grösse

$$\left[X - \frac{\partial \mathcal{f}(a, x, T)}{\partial x}\right]$$

in diesem Zustande einnimmt, so werden wir feststellen, dass die Bahn des darstellenden Punktes sich jetzt sehr wenig von dem geschlossenen Kreisprozesse $\gamma(A_0, A_1, T, C')$ unterscheidet. Wenn man also die äussere Bedingung A zwischen zwei festen Grenzen A_0 und A_1 unendlich lange schwanken lässt, so stellt man fest, dass die Bahn des darstellenden Punktes, anstatt einem bestimmten Grenzkreisprozesse sich zu nähern, einem Grenzkreisprozesse zustrebt, der sich langsam verschiebt und

seine Gestalt ändert, wenn die Anzahl der Schwankungen der äusseren Bedingung wächst und sehr gross wird.

Man könnte noch ein analoges Theorem aussprechen für den Fall, wo nunmehr die äussere Bedingung A konstant gehalten wird, und dafür die Temperatur T zwischen zwei Grenzwerten T_0 und T_1 schwankt.

Für dieses letzte Theorem findet man wichtige Bestätigungen in den Untersuchungen von Herrn L. Marchis[1]) über die Nullpunktsverschiebung des Quecksilberthermometers. Zur Unterstützung des ersten Theorems können wir nur weniger vollständig und weniger ausführlich untersuchte Thatsachen angeben.

Wenn man einen Draht einer beträchtlichen Anzahl von Schwankungen der Torsion zwischen zwei gegebenen Azimuten unterwirft, so muss die Bahn des darstellenden Punktes des Drahtzustandes sich zwar nicht einem konstanten Kreisprozess, wohl aber einem Kreisprozesse nähern, dessen Lage und Form sich langsam ändert, während die Schwankungen an Zahl zunehmen. Nach dem, was ich an anderer Stelle[2]) bemerkt habe, muss sich diese langsame Formänderung des Kreisprozesses durch eine langsame Veränderung im Dämpfungsgesetze der Schwingungen äussern. So würde sich das Nachlassen der Elastizität erklären, welches W. Thomson[3]) unter diesen Umständen festgestellt hat.

Im Laboratorium von Herrn Fleming hat Herr Roger Smith[4]) eine beträchtliche Zunahme der Hysteresis an einer Eisenprobe festgestellt, welche 240 Millionen Ummagnetisierungen erfahren hatte.

Wir wollen den isothermen geschlossenen Kreisprozess $\gamma\,(A_0, A_1\ T, C)$ betrachten. Er schneidet die fiktive Isotherme der natürlichen Zustände bezüglich des Wertes C der Konstante sicherlich in zwei Punkten. Man kann daraus schliessen, dass $g_\alpha\,(\alpha, T, A, C)$ und folglich $f_\alpha(\alpha, x, T, A)$, welches dieselbe, aber mittels anderer Variabeln ausgedrückte Grösse ist, nicht während des ganzen Kreisprozesses ein unveränderliches Vorzeichen behalten. Dieser Kreisprozess trifft aber nicht notwendig die Isotherme der eigentlichen natürlichen Zustände. Es ist also doch mög-

[1]) Les modifications permanentes du verre et le déplacement du zéro des thermomètres (Mém. de la Société des Scienc. Phys. et Natur. de Bordeaux (5 **4** und Paris, A. Hermann 1898).

[2]) Sur les déformations permanentes et l'hysteresis. IV. Mémoire (Mém. in 4° de l'Académie de Belgique **56**).

[3]) Proceedings of the Roy. Soc. of London **14**, 289 (18. Mai 1865). Scientifics Papers **3**, 22 ff.

[4]) Dieser Versuch ist wiedergegeben nach: L'éclairage électrique **2**, 310 (1895).

lich, dass während des Verlaufes dieses Kreisprozesses die Funktion $f_x(a, x, T, A)$ nicht ihr Vorzeichen wechselt. Wenn die dauernden Veränderungen der Variablen x säkulare sind, so kann es also vorkommen, dass eine ganze Reihe von Änderungen, die das System erfährt, das Vorzeichen der Funktion f_x unverändert lässt, obwohl sich unter diesen Änderungen nahezu geschlossene Kreisprozesse befinden.

Wenn dem so ist, und wenn man das unveränderliche Vorzeichen von f_x weiss, so kennt man den Sinn, in welchem sich die Konstante C ändert, wenn die Anzahl der von dem Systeme durchgemachten Änderungen wächst.

Wir wollen voraussetzen, dass das System durch eine lange Reihe von Änderungen von einem Anfangszustande 0 in einen Endzustand 1 übergehe. Die Gleichung (2) giebt uns beim Integrieren zwischen diesen beiden Zuständen:

$$\left[X - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial x}\right]_1 - \left[X - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial x}\right]_0 = \sum f_x |dx|,$$

oder, indem man mit C_0 und C_1 die Werte der Grösse C bezeichnet, welche den Zuständen 0 und 1 entsprechen:

$$C_1 - C_0 = \Sigma f_x |dx|. \qquad (12)$$

Diese Gleichung (12) zeigt uns, dass während der ganzen Dauer der Änderungen, welche das System aus dem Zustande 0 in den Zustand 1 übergeführt haben, das Vorzeichen von $(C_1 - C_0)$ dasselbe ist, wie das konstante Vorzeichen von f_x.

Es sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die Funktion f_x bleibt bei allen Änderungen, die das System erfährt, positiv. Wenn die Variable x das ist, was wir den Härtungsgrad nennen, geht das System nicht aus dem Gebiete der säkularen Anlasswirkungen heraus. Die Konstante C wächst beständig mit der Anzahl der Änderungen, die der Körper erfährt.

2. Die Funktion f_x bleibt bei allen Änderungen, die das System erfährt, negativ. Das System geht nicht aus dem Gebiete der säkularen Härtungszunahmen heraus. Die Konstante C sinkt beständig, je zahlreichere Änderungen der Körper erfährt.

Wir wollen annehmen, dass man die äussere Bedingung A zwischen zwei unveränderlichen Grenzen A_0 und A_1 schwanken lasse, während die Temperatur konstant bleibe, und dass der Kreisprozess $\gamma(A_0, A_1, T, C)$ seine Form ändere und sich in konstantem Sinne verschiebe, wenn der Wert C zunimmt.

Das System wird nahezu eine Reihe von Kreisprozessen beschreiben, welche in diesem Sinne ihre Gestalt ändern und sich verschieben, wenn es während der Aufeinanderfolge der von ihm durchlaufenen Änderungen immer im Gebiete der säkularen Anlasswirkungen bleibt. Bleibt es dagegen immer im Gebiete der säkularen Härtungszunahmen, so wird es nahezu eine Reihe von Kreisprozessen beschreiben, welche ihre Gestalt und ihren Ort im umgekehrten Sinne ändern, wie die vorstehenden.

Wenn die von dem System durchlaufenen Änderungen den Weg desselben abwechselnd bald in das Gebiet der säkularen Anlasswirkungen und bald in das Gebiet der säkularen Härtungswirkungen lenken, so ist es nicht mehr möglich, in einfacher Weise den Sinn zu bestimmen, in welchem der Wert von C sich ändert.

Anstatt dem Systeme nur Änderungen aufzuerlegen, welche es beständig in dem Gebiete lassen, wo die Härtung nur säkulare Veränderungen erfährt, kann man sich auch denken, dass man ihm von Zeit zu Zeit auch eine Änderung von grösserer Amplitude auferlege, welche es zwingt, dieses Gebiet zu verlassen. Wir wollen einer solchen Änderung den Namen einer „Störung“ geben.

Denken wir uns zunächst, das System erfahre im Gebiete der säkularen Härtungsänderungen eine Reihe von Änderungen, wobei diese Änderungen nicht von äusserst beträchtlicher Anzahl sein sollen. Diese Änderungen sind angenähert den Gleichungen (5) und (7) unterworfen, wo die Grösse C den Wert C_0 hat, welchem $\left[X - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial x}\right]$ während dieser Reihe von Änderungen nahezu gleich bleibt. Nachdem das System so in einen Zustand 0 gelangt ist, wollen wir ihm eine mehr oder weniger verwickelte Störung auferlegen, welche dasselbe aus dem Gebiete der säkularen Härtungsänderungen heraustreten lässt und es dann in einen Zustand 1 zurückführt, welcher wieder diesem Gebiete angehört. Nach dieser Störung wollen wir das System von neuem eine Reihe von Änderungen durchmachen lassen, welche nur säkulare dauernde Härtungsänderungen erzeugen. Diese Änderungen werden wiederum annähernd von den Bedingungen (5) und (7) beherrscht werden, aber mit der Bedingung, dass man der Grösse C einen Wert C_1, der von C_0 verschieden ist, giebt.

Man kann nun den Ausdruck der Differenz $(C_1 - C_0)$ angeben. Wir müssen nämlich haben:

$$\left(X - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial x}\right)_0 = C_0,$$

$$\left(X - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial x}\right)_1 = C_1,$$

Nun ergiebt die Gleichung (2) beim Integrieren über die Änderung, aus welcher die Störung besteht:

$$\left(X - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial x}\right)_1 - \left(X - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial x}\right)_0 = \sum f_x |dx| .$$

Man hat also:

$$C_1 - C_0 = \sum f_x |dx| . \qquad (12a)$$

wobei sich die im zweiten Gliede auftretende Summe über alle die elementaren Änderungen erstreckt, deren Reihenfolge die Störung bildet.

Da diese Störung das System aus dem Gebiet herauszieht, wo f_x nur sehr kleine Werte hat, so sieht man, dass die Differenz $(C_1 - C_0)$ der Werte der Grösse C vor und nach dieser Störung im allgemeinen nicht zu vernachlässigen sein wird.

Denken wir uns zum Beispiel, dass das System vor der Störung bei konstanter Temperatur einer äusseren Bedingung unterworfen sei, welche beständig zwischen den Werten A_0 und A_1 hin und her schwanke, und welche im übrigen das System nicht aus dem Gebiete der säkularen Härtungsänderungen heraustreten lässt. Die Bahn des darstellenden Punktes nähert sich dem Grenzkreisprozesse $\gamma(A_0, A_1, T, C_0)$.

Wir unterwerfen nun das System einer Störung, welche es aus dem Gebiete der säkularen Härtungsänderungen heraustreten lässt, und führen es dann wieder in dieses Gebiet zurück. Wir lassen nun von neuem die äussere Bedingung zwischen den beiden Grenzen A_0 und A_1 hin und her schwanken. Die Bahn des Systems strebt einem Grenzkreisprozess zu, der von dem vorangehenden verschieden ist, nämlich dem Kreisprozesse $\gamma(A_0, A_1, T, C_1)$.

Man könnte ebensoviel davon aussagen, wenn man, anstatt die äussere Bedingung A zwischen den beiden konstanten Grenzen A_0 und A_1 schwanken zu lassen, die Variable α zwischen zwei festen Grenzen α_0 und α_1 hin und her schwanken liesse.

Im allgemeinen besteht die dem Systeme auferlegte Störung in einer Änderung, welche vollständig in einem Gebiete beschrieben wird, wo f_x ein unveränderliches Vorzeichen behält. Dies Vorzeichen ist also infolge der Gleichung (12a) auch das von $(C_1 - C_0)$.

Es sind also zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Durch die Störung wird das System in das Gebiet gezogen, wo f_x positiv ist, das heisst in das Gebiet der Anlasswirkungen. In diesem Falle nimmt die Grösse C durch die Wirkung der Störung zu.

2. Durch die Störung wird das System in das Gebiet gezogen, wo f_x negativ ist, das heisst in das Gebiet der **Härtungswirkungen**. In diesem Falle wird die Grösse C durch die Wirkung der Störung kleiner.

Diese beiden Arten von Störungen werden also Wirkungen von entgegengesetztem Sinne auf die Form und die Lage des Grenzkreisprozesses ausüben. Je nachdem die Änderung der Form und der Lage dieses Kreisprozesses in dem einen oder in dem anderen Sinne stattfinden wird, werden wir schliessen können, dass das System durch die Störung in das Gebiet der Anlasswirkungen oder in das Gebiet der Härtungswirkungen gezogen worden ist.

Wir haben soeben **isotherme** Änderungen behandelt. Man kann analoge Betrachtungen über die **isobaren** Änderungen wiederholen, während welcher die Bedingung A konstant gehalten wird. Auf diesen letzten Fall beziehen sich die schönen Anwendungen der vorstehenden Methode, welche Herr L. **Marchis** bei der Untersuchung der dauernden Änderungen des Glases gemacht hat.

§ 3. **Angenäherte Berechnung einer dauernden Änderung.**

Betrachten wir ein System, das von zwei bevorzugten Variablen α und x abhängt, und nehmen wir an:

1. dass die beiden Hysteresiskoëffizienten f_α und f_x sehr kleine Grössen seien,

2. dass die Summen $\sum | d\alpha |$ und $\sum | dx |$ über die untersuchte Änderung nicht sehr grosse Werte von der Ordnung von $\frac{1}{f_\alpha}$ und $\frac{1}{f_x}$ seien.

Unter diesen Bedingungen werden wir sicher sein, dass die Summen $\sum f_\alpha | d\alpha |$ und $\sum f_x | dx |$, welche sich über die untersuchte Änderung erstrecken, sehr kleine Grössen sind.

Es sei 0 der Anfangszustand des Systems und 1 sein Endzustand. Die Gleichungen (1) und (2) geben beim Integrieren über die betrachtete Änderung:

$$\left[\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \alpha} - A\right]_0^1 + \sum f_\alpha | d\alpha | = 0. \tag{13}$$

$$\left[\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial x} - X\right]_0^1 + \sum f_x | dx | = 0. \tag{14}$$

Diese beiden Gleichungen lehren uns, dass die beiden Grössen:

$$\left[\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} - A\right]_0^1 \quad \text{und} \quad \left[\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} - X\right]_0^1$$

sehr kleine Werte haben.

Dieser Satz lässt sich noch in anderer Weise aussprechen:

Es seien α_1, x_1, T_1, A_1, X_1 die Grössen, welche den Endzustand des Systems bei der betrachteten Änderung kennzeichnen.

Wir setzen:

$$\left[\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} - A\right]_0 = C_\alpha \tag{15}$$

$$\left[\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} - X\right]_0 = C_x \tag{16}$$

und betrachten die Gleichungen:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} - A = C_\alpha \tag{17}$$

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} - X = C_x. \tag{18}$$

Sie definieren eine stetige Reihe von Systemzuständen, zwischen denen sich der Zustand 0 befindet. Diese Zustände wären also die Gleichgewichtszustände eines ersten fiktiven Systems ohne Hysteresis, dessen inneres thermodynamisches Potential als Wert:

$$\mathfrak{F} - C_\alpha \alpha - C_x x \qquad \text{hätte.}$$

Den Werten T_1, A_1 und X_1 der Temperatur und der äusseren Bedingungen lassen die Gleichungen (17) und (18) Werte a_1 und ξ_1 der Variablen α und x entsprechen. Man kann daher den folgenden Satz aussprechen:

Die Differenzen $(\alpha_1 - a_1)$ und $(x_1 - \xi_1)$ sind sehr kleine Grössen.

Diesen Differenzen $(\alpha_1 - a_1)$ und $(x_1 - \xi_1)$ werden wir den Namen von „Komponenten des Hysteresisabstandes am Ende der betrachteten Änderung“ geben. Wir stellen uns die Aufgabe, diese Komponenten zu berechnen, indem wir bei dieser Berechnung nur Grössen vernachlässigen, welche im Verhältnis zu diesen auszuwertenden Grössen sehr klein sind.

Die Gleichung (15) giebt uns:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}(a_0, x_0, T_0)}{\partial a_0} - A_0 = \frac{\partial \mathfrak{F}(a_1, \xi_1, T_1)}{\partial a_1} - A_1,$$

so dass sich die Gleichung (13) schreiben lässt:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}(a_1, x_1, T_1)}{\partial a_1} - \frac{\partial \mathfrak{F}(a_1, \xi_1, T_1)}{\partial a_1} + \sum f_\alpha \mid d\alpha \mid = 0$$

oder auch unter Vernachlässigung der unendlich kleinen Grössen von höherer Ordnung als $(\alpha_1 - a_1)$ und $(x_1 - \xi_1)$:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(a_1, \xi_1, T_1)}{\partial a_1^{\,2}}(\alpha_1 - a_1) + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(a_1, \xi_1, T_1)}{\partial a_1 \partial \xi_1}(x_1 - \xi_1) + \sum f \,|d\alpha| = 0. \quad (19)$$

Die Gleichungen (14) und (16) geben ebenso:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(a_1, \xi_1, T_1)}{\partial a_1 \partial \xi_1}(\alpha_1 - a_1) + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(a_1, \xi_1, T_1)}{\partial \xi_1^{\,2}}(x_1 - \xi_1) + \sum f_x \,|dx| = 0. \quad (20)$$

Durch Auflösung dieser beiden Gleichungen findet man:

$$\left.\begin{aligned}\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1^{\,2}}\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \xi_1^{\,2}} - \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1 \partial \xi_1}\right)^2\right](\alpha_1 - a_1) &= \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1 \partial \xi_1}\sum f_x \,|dx| \\ &\quad - \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \xi_1^{\,2}}\sum f_\alpha \,|d\alpha|, \\ \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1^{\,2}}\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \xi_1^{\,2}} - \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1 \partial \xi_1}\right)^2\right](x_1 - \xi_1) &= \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1 \partial \xi_1}\sum f_\alpha \,|d\alpha| \\ &\quad - \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1^{\,2}}\sum f_x \,|dx|.\end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Betrachten wir ein fiktives System, das wir das zweite fiktive System nennen wollen, dessen Änderungen von den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} dA &= \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha^2}\,d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha \partial x}\,dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha \partial T}\,dT + f_\alpha \,|d\alpha|, \\ dX &= \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial x \partial \alpha}\,d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial x^2}\,dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial x \partial T}\,dT, \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

beherrscht seien, d. h. also durch Gleichungen, welche sich von den Gleichungen (1) und (2) ableiten, indem man die unendlich kleine Grösse f_x durch 0 ersetzt:

Wir wollen — was erlaubt ist — dieses fiktive System im Anfangszustande α_0, x_0, T_0, A_0, X_0 nehmen und T, A, X sich von T_0, A_0, X_0 auf T_1, A_1, X_1 nach demselben Gesetze, wie in der betrachteten wirklichen Änderung, ändern lassen. Die Gleichungen (22) definieren dann eine wohlbestimmte Änderung des zweiten fiktiven Systems, welche dieses System in einen Endzustand $(\alpha_1)_\alpha$, $(x_1)_\alpha$, T_1, A_1, X_1 überführt.

Ein System von Werten für T, A, X, dT, dA und dX, durch welches ein Element der von dem wirklichen Systeme durchlaufenen Änderung bestimmt wird, definiert auch ein entsprechendes Element der Änderung, welche von dem fiktiven Systeme durchgemacht wird. Wenn wir die Werte vergleichen, welche in diesen beiden Elementen von einer beliebigen der vier Grössen α, x, $d\alpha$, dx eingenommen werden, so sehen wir beim Vergleich der Gleichungen (1) und (2) mit den Gleichungen (22) ohne Mühe, dass der Unterschied dieser beiden Werte im Verhältnis zu einem Jeden von ihnen

unendlich klein ist. Daher entsprechen diesen beiden Elementen zwei Werte von $f_\alpha \mid d\alpha \mid$, deren Differenz unendlich klein im Verhältnis zu einem jeden von ihnen ist. Wenn man also an Stelle der Summe $\Sigma f_\alpha \mid d\alpha \mid$, welche sich auf die betrachtete Änderung des wirklichen Systems bezieht, die analoge Summe, welche sich auf die Änderung des fiktiven Systems bezieht, einsetzt, so vernachlässigt man eine im Verhältnis zu jeder dieser Summen nur unendlich kleine Grösse.

Wenn man aber mit $(a_1 - a_1)_\alpha$ und $(x_1 - \xi_1)_\alpha$ die Komponenten des Hysteresisabstandes für das zweite fiktive System bezeichnet, und wenn man für dieses System dieselben Betrachtungen anstellt, wie man sie für das wirkliche System angestellt hat, um die Gleichungen (21) zu erhalten, so findet man die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \xi_1^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1 \partial \xi_1}\right)^2\right](a_1 - a_1)_\alpha &= -\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \xi_1^2}\sum f_\alpha \mid d\alpha \mid,\\ \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \xi_1^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1 \partial \xi_1}\right)^2\right](x_1 - \xi_1)_\alpha &= \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1 \partial \xi_1}\sum f \mid d\alpha \mid,\end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Gleichungen, in welchen man der Summe $\sum f_\alpha \mid d\alpha \mid$, nach dem Grade der gesuchten Annäherung, denselben Wert zuschreiben kann wie in den Gleichungen (21). Betrachten wir ebenso ein drittes fiktives System, dessen Änderungen von den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} dA &= \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha^2} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha \partial x} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha \partial T} dT,\\ dX &= \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial x \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial x \partial T} dT + f_x \mid d\alpha \mid,\end{aligned}\right\} \quad (24)$$

beherrscht seien, d. h. von Gleichungen, welche sich aus den Gleichungen (1) und (2) ableiten, wenn man die unendlich kleine Grösse f_α durch 0 ersetzt:

Wir nehmen dieses dritte fiktive System im Anfangszustande α_0, x_0, T_0, A_0, X_0 und lassen T, A, X von T_0, A_0, X_0 in T_1, A_1, X_1 nach demselben Gesetze wie bei der betrachteten wirklichen Änderung übergehen. Der Hysteresisabstand für dieses System wird am Ende dieser Änderung die Komponenten $(a_1 - a_1)_x$ und $(x_1 - \xi_1)_x$ haben, und durch eine ähnliche Schlussfolgerung, wie bei Ableitung der Gleichungen (23) wird man die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \xi_1^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1 \partial \xi_1}\right)^2\right](a_1 - a_1)_x &= \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1 \partial \xi_1}\sum f \mid dx \mid,\\ \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \xi_1^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1 \partial \xi_1}\right)^2\right](x_1 - \xi_1)_x &= -\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial a_1^2}\sum f_x \mid dx \mid,\end{aligned}\right\} \quad (25)$$

haben, in welchen man der Summe $\sum f_x \mid dx \mid$, nach dem Grade der gesuchten Annäherung, denselben Wert zuschreiben kann, wie in den Gleichungen (21).

Die Gleichungen (21), (23) und (25) geben also die folgenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} a_1 - a_1 &= (a_1 - a_1)_a + (a_1 - a_1)_x, \\ x_1 - \xi_1 &= (x_1 - \xi_1)_a + (x_1 - \xi_1)_x. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Um eine beliebige von den Komponenten des Hysteresisabstandes zu erhalten, welcher in dem gegebenen Systeme durch eine wohlbestimmte Reihe von Veränderungen der Temperatur und der äusseren Bedingungen erzeugt wird, genügt es, zu berechnen:

1. die entsprechende Komponente des Hysteresisabstandes, welcher durch dieselbe Reihe von Veränderungen in einem fiktiven Systeme erzeugt wird, wo die Variable x gar nicht mit Hysteresis behaftet ist, und welches im übrigen mit dem betrachteten Systeme identisch ist;

2. die entsprechende Komponente des Hysteresisabstandes, welcher durch dieselbe Reihe von Veränderungen in einem anderen fiktiven Systeme erzeugt wird, wo die Variable a gar nicht mit Hysteresis behaftet ist, und welches im übrigen mit dem betrachteten Systeme identisch ist,

und schliesslich die algebraische Summe dieser beiden Komponenten zu bilden.

Der Vorteil dieses Theorems ist offenbar. Es setzt an Stelle der sehr verwickelten und fast unentwirrbaren Untersuchung eines Systems, das von zwei mit Hysteresis behafteten Variablen abhängt, die Untersuchung von drei fiktiven Systemen. Ein jedes dieser drei Systeme hängt von zwei Variablen ausser der Temperatur ab. Aber beim ersten Systeme ist keine der beiden Variablen mit Hysteresis behaftet, und bei einem jeden der beiden anderen Systeme ist nur je eine einzige der beiden Variablen mit Hysteresis behaftet. Eine jede der drei letzteren Untersuchungen ist unvergleichlich viel leichter als die erstere.

Nehmen wir, um die Sache anschaulich zu machen, an, dass die Variable x eine chemische sei, zum Beispiel der Härtungsgrad, und dass die Variable a das spezifische Volumen des Systems sei. In diesem Falle wird die Untersuchung des ersten fiktiven Systems eine Aufgabe der klassischen chemischen Mechanik sein. Die Untersuchung des zweiten fiktiven Systems wird sich so vollziehen, wie ich es im

Kapitel I meiner[1]) Abhandlung V angegeben habe. Die Untersuchung des dritten fiktiven Systems wird sich nach den Angaben des Kap. II derselben Abhandlung ausführen lassen.

Das vorstehende Theorem bietet auch einen interessanten speziellen Fall: Es ist das derjenige, wo T, A und X sich in der Weise ändern, dass sie wieder auf ihren Anfangswert zurückkommen. Man sagt dann, dass diese Grössen eine cyklische Veränderung erfahren haben. In diesem Falle beschreibt das erste fiktive System einen geschlossenen Kreisprozess. Man hat:

$$a_1 = a_0 \qquad \text{und} \qquad \xi_1 = x_0,$$

und der Hysteresisabstand wird zur dauernden Änderung.

Man kann also den folgenden Satz aussprechen:

Wenn man die äusseren Bedingungen einer cyklischen Veränderung unterwirft, so erfährt das betrachtete System eine dauernde Änderung. Um eine beliebige von den Komponenten dieser Änderung zu bestimmen, muss man:

1. die entsprechende Komponente der dauernden Änderung, welche von derselben cyklischen Veränderung in einem fiktiven Systeme erzeugt wird, wo die Variable x nicht mit Hysteresis behaftet ist, und welches im übrigen mit dem zu untersuchenden Systeme identisch ist;

2. die entsprechende Komponente der dauernden Änderung, welche von derselben cyklischen Veränderung in einem anderen fiktiven Systeme erzeugt wird, wo die Variable α nicht mit Hysteresis behaftet ist, und welches im übrigen mit dem zu untersuchenden Systeme identisch ist,

berechnen und die algebraische Summe dieser beiden Komponenten nehmen.

Im Verlaufe seiner schönen Untersuchungen über die dauernden Änderungen des Glases hat Herr L. Marchis einen beständigen Gebrauch von diesem Satze gemacht.

Man wird bemerken, dass die in diesem Paragraphen angegebenen Theoreme sich unmittelbar auf ein System ausdehnen lassen, welches ausser von der Temperatur noch durch eine beliebige Anzahl von mit Hysteresis behafteten Variablen bestimmt ist, vorausgesetzt, dass der zu einer jeden von diesen Variablen gehörige Hysteresiskoëffizient eine sehr kleine Grösse ist.

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 641 (1900).

Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase[1]).

Von

Emil Bose.

(Mit 11 Figuren im Text.)

I. Teil.

Inhalt:

1. Einleitung. — 2. Über den Zustand der Gase in den zur Herstellung von Gaselektroden geeigneten Metallen. — 3. Chronologische Übersicht der Litteratur über Absorption (Okklusion) und Diffusion von Gasen (speziell Wasserstoff und Sauerstoff) in Metallen. — 4. Über die Abhängigkeit der elektromotorischen Wirksamkeit der Gase vom Druck. — 5. Über die Metalle als Lösungsmittel. — 5a. Folgerungen aus der Annahme einer atomistischen Struktur der Elektrizität. — 6. Über den Begriff der elektrolytischen Lösungstension. — 7. Über das Zustandekommen der elektromotorischen Wirksamkeit der Gase. — 8. Über den Sättigungsvorgang des Elektrodenmaterials und den Grad der erreichbaren Übereinstimmung zwischen Gaselektroden gleicher Art. — 9. Chronologische Litteraturübersicht über Gasketten und elektromotorische Wirksamkeit der Gase. — 10. Resultate Smales. — 11. Allgemeine Theorie der Gasketten mit zwei Gasen und Bildung des Lösungsmittels (Grovesche Gaskette). — 12. Die Überführungserscheinungen in der Groveschen Gaskette. — 13. Über die Reversibilität der Groveschen Gaskette. — 14. Über die Irreversibilität des zweiten Wasserzersetzungspunktes. — 15. Der Wert der elektromotorischen Kraft der Gaskette ist mit Sicherheit höher als bisher angenommen wurde. — 16. Beschreibung der Apparate und Versuchsanordnung. — 17. Plan der weiteren Untersuchung zur Bestimmung der Groveschen Gaskette. — 18. Schluss: Zusammenfassung der Resultate.

1. Einleitung.

Das Grovesche Gaselement:

$$Pt \| H_2 \mid \text{wässerige Lösung} \mid O_2 \| Pt$$

stellt den heutigen Anschauungen gemäss einen reversibeln Weg zur Bildung des Wassers aus seinen gasförmigen Komponenten dar. An Groves Entdeckung der elektromotorischen Wirksamkeit dieser Gase hat sich, wie die weiter unten (Seite 730) folgende Litteraturzusammenstellung zeigt, eine grosse Reihe von Arbeiten angeschlossen, welche dasselbe Problem oder das sich eng anschliessende allgemeinere des elektromotorischen Verhaltens der Gase überhaupt zum Gegenstande

[1]) Im Auszuge veröffentlicht als Habilitationsschrift der Universität Breslau unter dem Titel: „Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Groveschen Gaskette.

haben. Dennoch ist die Aufgabe keineswegs als gelöst zu betrachten, da über den Mechanismus der elektromotorischen Wirksamkeit der Gase sehr wenig bekannt ist. Es lässt sich zwar speziell für die Grovesche Gaskette die Theorie bis ins einzelne entwickeln, doch ist noch durchaus nicht bewiesen, ob deren Forderungen exakt erfüllt sind. Mir selbst hatten sich beim Studium der einschlägigen Untersuchungen, wie durch langes Arbeiten mit Gaselektroden schwere und, wie sich zeigen wird, auch berechtigte Bedenken aufgedrängt, ob überhaupt einer der bisherigen Forscher den Endzustand erreicht und ein wirklich gesättigtes Gaselement unter den Händen gehabt habe.

Der Zweck der Untersuchungen, deren erster Teil hier vorliegt, ist daher, die betreffenden Verhältnisse bis ins einzelne zu prüfen, die Gründe für vorhandene Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment aufzusuchen und im Anschluss daran die elektromotorische Kraft der Groveschen Gaskette möglichst genau zu bestimmen. Ein weiterer Zweck dieser Untersuchungen hat seinen Ursprung in folgender Überlegung.

Die Ansicht, dass der Arbeitswert eines chemischen Vorganges bestimmt sei durch die bei demselben auftretende Wärmetönung, die auf dem Gebiete elektrochemischer Prozesse die Helmholtz-Thomsonsche Regel zeitigte, im Bereiche chemischer Reaktionen überhaupt aber zu Berthelots „Principe du travail maximum“ führte, ist durch die moderne Energielehre widerlegt worden.

Speziell ist es ein besonderes Verdienst des grossen Helmholtz, seine eigene ursprüngliche Ansicht über diesen Punkt selbst korrigiert und den Begriff der freien Energie eingeführt zu haben, deren Änderungen als wirkliches Mass der Affinität anzusehen sind. Die Änderungen der Gesamtenergie (Wärmetönungen) sind nun bei den verschiedensten chemischen Reaktionen genau bestimmt worden, während die Änderungen der freien Energie (die maximale Arbeit, welche chemische Prozesse zu leisten vermögen) nur in verhältnismässig geringem Umfange bekannt sind. Es ist, wie Nernst in seinem Lehrbuche der theoretischen Chemie bemerkt, nunmehr eine klarvorgezeichnete Aufgabe, die Änderungen der freien Energie mit möglichster Genauigkeit und möglichst in gleichem Umfange zu bestimmen, wie die Änderungen der Gesamtenergie durch Messung der Wärmetönungen festgelegt sind. Insbesondere ist es von grösster Wichtigkeit, für jedes chemische Individuum die der Bildungswärme analoge „freie Bildungsenergie“ möglichst genau zu kennen.

Auch zur Erreichung dieses Zieles wollen die begonnenen Untersuchungen etwas beizutragen versuchen, da die genaue Bestimmung der

elektromotorischen Kraft von Gasketten einen Weg darbietet, auf dem man zur Kenntnis der „freien Bildungsenergie" solcher Verbindungen gelangen kann, die sich aus gasförmigen Komponenten aufbauen; speziell kann das Grovesche Gaselement, der Urtypus aller Gasketten, zur Bestimmung der freien Bildungsenergie des Wassers dienen.

Demgemäss werden in den folgenden Betrachtungen auch die Wasserstoff — Sauerstoffkette, bezüglich die beiden Gase derselben, in den Vordergrund treten, da die hierbei anzustellenden Überlegungen auch für andere Gase und Gaselemente von Wichtigkeit sind. Gerade bei dem Groveschen Gaselemente fanden sich von der Theorie abweichende Resultate, die beträchtlich über die Versuchsfehler hinaus zu gehen schienen, und die so zum Teil den Anstoss zu den vorliegenden Untersuchungen gegeben haben.

Zum Zwecke eines eingehenden Studiums der elektromotorischen Wirksamkeit der Gase erschien mir zunächst die Beantwortung folgender Fragen von besonderer Wichtigkeit:

1. In welchem Zustande befinden sich die Gase in den Elektroden?
2. Welche Rolle spielt das Metall der Elektroden?
3. Auf welche Weise vermitteln die Metallelektroden die elektromotorische Wirksamkeit der Gase?
4. Bis zu welchem Grade lässt sich zwischen verschiedenen Elektroden bei demselben Gase und Elektrolyten Übereinstimmung erzielen?

2. Über den Zustand der Gase in den zur Herstellung von Gaselektroden geeigneten Metallen.

Für das Studium der Gasketten erschien mir die Kenntnis des Zustandes der Gase in den Gaselektroden von der grössten Wichtigkeit, da hierdurch wertvolle Winke und Angriffspunkte gewonnen werden konnten.

Die Aufnahmefähigkeit von Metallen für Gase ist zuerst (1866) genauer von Graham studiert worden, der speziell die leichte Absorbierbarkeit des Wasserstoffs durch Palladium untersuchte und dem Vorgange der Gasaufnahme durch Metall den Namen Okklusion beilegte. Vorher jedoch war schon die Durchdringbarkeit gewisser Metalle namentlich für Wasserstoff bekannt (Deville und Troost [1863], Cailletet [1864]). Die Erscheinungen der Absorption (Okklusion) und Diffusion besonders von Wasserstoff und Sauerstoff sind seither Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen; es hat sich auf diesem Gebiete eine fast unübersehbare Litteratur angehäuft, ohne dass bisher jemand ver-

sucht hätte, die beobachteten Erscheinungen zusammenfassend zu deuten. Ich habe mich nun bemüht, die auf diesen Gegenstand bezügliche Litteratur so vollständig wie möglich zusammenzutragen, und verweise bezüglich derselben auf den folgenden Abschnitt, in welchem sich dieselbe chronologisch zusammengestellt befindet. Beim Studium dieser Arbeiten habe ich den Eindruck gewonnen, dass neben einer an der Oberfläche des Metalls stattfindenden Verdichtung des Gases (analog den Flüssigkeitshäutchen auf Glas u. s. w.) die einfache Annahme einer festen Lösung des Gases im Metall völlig ausreichend ist, um alle bisherigen Beobachtungen zu erklären.

Chemische Verbindungen der Gase mit dem Metall sind vielfach angenommen worden, besonders beim wasserstoffhaltigen Palladium liegt die Versuchung dazu nahe. Nachdem aber durch Hoitsemas[1]) schöne Bestimmungen der Wasserstoffspannungen von mit Wasserstoff gesättigtem Palladium erwiesen ist, dass sich bei Änderung des Volums der Gasphase keine Gebiete konstanten Dissociationsdruckes finden, und dass auch diejenigen Teile der Druckkurve, welche annähernd horizontal verlaufen, mit der Temperatur sich kontinuierlich verschieben, also gar keiner konstanten Zusammensetzung entsprechen, ist dass Vorhandensein einer Palladiumwasserstoffverbindung höchst unwahrscheinlich geworden. Die Annahme Berthelots, dass bei Aufnahme von Wasserstoff in Platin sich Verbindungen von den Formeln $Pt_{30}H_2$ und $Pt_{30}H_3$ bilden sollten, ist wegen der chemischen Unwahrscheinlichkeit solcher Verbindungen wohl kaum ernst genommen worden. Diese Verbindungen müssen aber, sobald schon die chemisch ungleich einfachere Verbindung Pd_2H keiner sicheren Begründung mehr fähig ist, a fortiori fallen gelassen werden.

Die Annahme einer lediglichen Oberflächenwirkung (Adsorption) erscheint aber beim Palladium schon wegen der durchgreifenden Veränderungen, welche dies Metall durch Wasserstoffaufnahme erfährt, ausgeschlossen und wird ausserdem durch die Permeabilität der Metalle für Gase widerlegt, welche von Deville und Troost, Cailletet u. s. w. bei hohen Temperaturen, von Crova, Helmholtz und anderen auch bei niedrigen Temperaturen nachgewiesen ist. Wir sind hier demnach zur Annahme einer Löslichkeit des Gases in dem Metall gezwungen, zumal auch die Bildung einer festen Verbindung von Metall und Gas ohne eine neben derselben stattfindenden Löslichkeit ebenfalls keine Permeabilität ermöglichen würde. Träte nämlich nur Bildung einer Verbindung ein, so würde diese oberflächlich das Metall bedecken und

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 1 (1895).

damit ein Stillstand eintreten, gleichwie eine oberflächliche Oxydschicht ein Metall vor weiterer Oxydation schützen kann. Wir müssen also schon lediglich zu Erklärung der Permeabilität eine gewisse Löslichkeit zugeben. Da aber, wie sich zeigen wird, die Annahme einer Löslichkeit genügt, um alle beobachteten Erscheinungen zu erklären, so ist jedenfalls kein zwingender Grund zur Annahme von Verbindungen vorhanden. Das Vorhandensein von Wärmetönungen ist auch ohne Auftreten einer Verbindung wahrscheinlich, da schon die Auflösung der Gase im Metall mit beträchtlichen Wärmetönungen verbunden sein kann und bei der oberflächlichen Verdichtung des Gases solche mit Sicherheit vorauszusehen sind, wie dies zum Beispiel bei der Benetzung unlöslicher Körper konstatiert worden ist [1]).

Während also nichts zur Annahme einer chemischen Verbindung der Gase mit dem Elektrodenmetall zwingt, sprechen zahlreiche Gründe dafür, dass die Gase in den Metallen einfach gelöst vorhanden sind, als feste Lösung im Sinne van't Hoffs.

Ich will versuchen, in Kürze die Gründe für diese Anschauung auseinander zu setzen.

Schon Graham, der Entdecker der Okklusion, welcher Wasserstoff als gasförmiges Metall auffasste, neigte zu der Auffassung als einfache Mischung oder Lösung, indem er die wasserstoffhaltigen Metalle als Wasserstofflegierungen ansprach. Sehr deutlich hat sich alsdann zu Gunsten der hier vertretenen Anschauungen schon 1873 Helmholtz in seiner Abhandlung über galvanische Polarisation in gasfreien Flüssigkeiten [2]) ausgesprochen, und zwar in folgenden Sätzen:

„Wenn Wasserstoff in eine Platinplatte hineingedrängt wird, und man den Strom wenige Sekunden unterbricht, so hat das Gas Zeit, sich weiter in das Innere vorzuschieben und dadurch seine Dichte in den oberflächlichen Schichten zu vermindern“ ... „Umgekehrt kann der Depolarisationsstrom das bis zur Oberfläche vorgedrungene Gas beseitigen: unterbricht man ihn, so wird der von innen langsam herandringende Wasserstoff sich an der Oberfläche anhäufen und deren Polarisation verstärken können. Es ist bekannt, dass hinter einer Sauerstoffpolarisation in einer Platinplatte noch gleichzeitig eine Wasserstoffpolarisation bestehen kann, welch letztere zum Vorschein kommt, wenn erstere verschwunden ist, und umgekehrt.“ ... „Soweit ich sehe, erklären sich die

[1]) Vergl. hierzu die neueren Untersuchungen von Martini, Nuovo Cim. (4) **6**, 58—60 (1897); (4) **7**, 396—702 (1898) und Ercolini, Nuovo Cim. (4) **9**, 110—116 (1899).

[2]) Gesammelte Abhandlungen I, 823 und Pogg. Ann. **150**, 485.

hierher gehörigen Erscheinungen ohne Schwierigkeit, wenn man für die Fortbewegung der in den Metallen okkludierten Gase dieselben Gesetze wie für die Wärmeleitung annimmt."

Die Bewegung der Gase im Metall unterliegt also denselben Gesetzen, wie die Diffusion eines gelösten Stoffes in einem Lösungsmittel.

Leider reicht das vorliegende Beobachtungsmaterial nicht aus, um die Gültigkeit der Fickschen Diffusionsgleichung zu prüfen, aber die Ähnlichkeit spricht sich z. B. besonders auffallend im Temperatureinfluss aus. Diffusionsgeschwindigkeiten sind sehr stark von der Temperatur abhängig. Auch bei der Permeabilität von Metallen für Gase finden wir diese Abhängigkeit wieder. So lässt nach Grahams Versuchen 1 qm Palladiumblech von 1 mm Dicke pro Minute bei:

265° 327 ccm Wasserstoff durch[1])

bei ca. 1000° 3092 „ „ „

also etwa das Zwölffache. Noch weit eklatanter zeigt sich der grosse Temperatureinfluss bei den Versuchen von Mior[2]) über die Lösungsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Platin. Eine Menge Platin, die in 32 Tagen bei 20—26° 172 cmm Wasserstoff aufnahm, verschluckte bei 100° innerhalb 7·2 Stunden 800 cmm, was einer Geschwindigkeitsänderung von beinahe 1:500 entspricht; dabei erfährt aber die Löslichkeit des Gases im Platin in diesem Temperaturintervall keinerlei wesentliche Änderung. Schon die einfache Thatsache des Ein- und Durchdringens der Gase spricht für die Annahme eines Lösungsvorganges, da die Bildung einer undissociierten Verbindung, wie oben gezeigt, die Entstehung einer schützenden Schicht zur Folge haben würde, welche das Metall der weiteren Einwirkung des Gases entzieht.

Den deutlichsten Beweis jedoch für den Lösungszustand des vom Metall aufgenommenen Gases liefern die Versuche von Hoitsema[3]), indem dieselben zeigen, dass für in Palladium gelösten Wasserstoff die Gasgesetze gelten.

Je nachdem nämlich der Wasserstoff als Molekel H_2 oder als Einzelatom H gelöst ist, muss in der Gasphase $p.v$ oder $\sqrt{p}.v$ konstant sein. Es zeigt sich nun, dass bei höheren Drucken der erste Ausdruck, bei niedrigeren der zweite Ausdruck konstant ist, dass der Wasserstoff sich im Palladium demnach im Zustande des Zerfalles befindet, analog der Dissociation von N_2O_4 in NO_2. Hoitsemas Resultate für 160° und 180° seien hier als Beleg angeführt. Die Stellen annähernder Kon-

[1]) Pogg. Ann. **134**, 321.

[2]) Nuovo Cimento (4) **9**, 67.

[3]) Loc. cit.

stanz von $p.v$, resp. $\sqrt{p.v}$ sind durch einen seitlichen Strich gekennzeichnet.

Tabelle 1 (nach Hoitsema).

Temp.	p	$p.v$	$\sqrt{p.v}$
160°	29·2	96·07	17·5 |
	90·3	171·4	18·0 |
	178·9	245·3	18·3 |
	417·2	342·9 |	16·8
	666·5	369·9 |	14·3
	844·6	365·7 |	12·6
180°	34·7	114·2	19·3 |
	102·7	202·6	20·5 |
	197·3	286·5	20·5 |
	453·1	406·4	19·1 |
	713·9	446·2	16·7
	909·5	472·0 |	15·7
	1116·4	487·9 |	14·6
	1242·0	506·7 |	14·4
	1474·9	508·8 |	13·2

Auf Hoitsemas Resultate werde ich weiter unten noch zurückzukommen haben.

Diese Ausführungen dürften wohl genügen, um wenigstens für den Wasserstoff zunächst die Bildung einer festen Lösung sicher zu stellen oder doch zum mindesten ausserordentlich wahrscheinlich zu machen; beim Sauerstoff sind nur Versuche von Mond, Ramsay und Shields[1]) vorhanden, welche für die Bildung einer Verbindung, des Platinhydroxyduls, sprechen könnten, doch wagen die Verfasser selbst sich nicht zu dieser Auffassung zu bekennen. Ausser durch die Edelmetallnatur des Platins wird diese Annahme aber durch die Leichtlöslichkeit des Platinhydroxyduls in Chlor- und Bromwasserstoffsäure sehr unwahrscheinlich gemacht, während bekanntermassen sauerstoffhaltiges Platin in diesen Flüssigkeiten völlig beständig ist und selbst bei der Elektrolyse der Salzsäure als Anode nur bei hohen Stromdichten merklich angegriffen wird. Ausserdem vermag auch Sauerstoff Platin zu durchdringen, das Vorhandensein alter Sauerstoffpolarisationen in Platinelektroden ist ebenfalls häufig beobachtet worden, und so würde auch hier selbst neben einer Verbindung noch die Annahme einer gleichzeitigen Löslichkeit notwendig sein. Da aber die Existenz einer Verbindung durch nichts erwiesen ist, so dürfen wir uns auch in diesem Falle mit der Annahme eines einfachen Lösungsvorganges als notwendiger und hinreichender Bedingung zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen begnügen.

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 25 (1895); **25**, 657 (1898).

Wenngleich nun die Permeabilitätserscheinungen eine alleinige Oberflächenadsorption der Gase widerlegen, so ist doch eine solche als Nebenerscheinung keineswegs ausgeschlossen, sondern sicherlich vorhanden. Hierfür sprechen die ausserordentlich stark differierenden Angaben über die Aufnahme von Gasen durch Platin, aus denen nur so viel sich mit Sicherheit entnehmen lässt, dass jedenfalls die Summe von ab- und adsorbiertem Gase mit der Feinheit der Verteilung des Metalls sehr stark ansteigt. Die höchsten Resultate sind stets bei mit ameisensaurem Salz gefälltem Platinschwarz erhalten worden. Dass jedenfalls bei fein verteiltem Platin ein grosser Teil des aufgenommenen Gases einer Oberflächenwirkung zuzuschreiben ist, dafür spricht auch der Umstand, dass die Differenz in der Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff und Wasserstoff immer kleiner wird, je feiner die Verteilung des Metalles gewählt wird.

Wieviel jedoch von der festgehaltenen Gasmenge auf Rechnung der Löslichkeit und wieviel auf Rechnung der Adsorption zu setzen ist, darüber lassen sich nur rohe Vermutungen anstellen. Demgemäss lassen sich für die reine Löslichkeit der Gase nur annähernde Werte angeben, was ausserdem bei der Langsamkeit der Diffusion in festen Körpern nicht zu verwundern ist.

Schätzungsweise lässt sich vielleicht sagen, dass sich bei Atmosphärendruck in:

Palladium	etwa	500—800	Volumina Wasserstoff
Platin	„	1—10	
Gold	„	0·4	

lösen, und dass die entsprechenden Zahlen für Sauerstoff jedenfalls bedeutend kleiner sind.

Die genaue Bestimmung der wirklichen Löslichkeit der Gase in den Metallen wäre für viele Fragen von grosser Wichtigkeit. Die Ermittelung dieser Grösse aus dem aufgenommenen Gasvolum stösst aber wegen der Unmöglichkeit, Oberflächenwirkung und Löslichkeit genau voneinander zu trennen, auf grosse Schwierigkeiten; dagegen scheint es mir auf verhältnismässig einfache Weise möglich, das Produkt von Diffusionskonstante und Konzentration, eine Grösse, die man vielleicht passend als Permeabilitätskoëffizienten des Metalls für das betreffende Gas bezeichnen kann, zu bestimmen. Dieser Permeabilitätskoëffizient lässt sich am einfachsten definieren als die Gasmenge, welche bei stationärem Diffusionsgefälle in einem Tage durch ein Stück Metall vom Querschnitt 1 und der Dicke 1 diffundiert, wenn sich auf der einen Seite das Gas unter dem Druck einer Atmosphäre, auf der anderen

unter dem Drucke Null befindet. Aus der für den gedachten Fall in folgender Form geltenden Fickschen Gleichung:

$$S = D.\frac{q}{l}z.c$$

ist:

$$D.c = \pi = \frac{S.l}{q.z}. \qquad (1)$$

Versuche zur direkten Bestimmung dieser Grösse π hoffe ich demnächst in Angriff nehmen zu können.

Aus der Gesamtheit des über die Okklusion von Gasen durch Metalle vorliegenden Materials lassen sich folgende Gesichtspunkte für die Herstellung von Gaselektroden entnehmen. Es ist ratsam, das Metall für die Elektroden möglichst dünn zu wählen, einerseits, damit eine durchdringende Sättigung desselben mit dem Gase schneller ermöglicht wird, dann aber auch, um sich gegen im Inneren des Metalls vorhandene Polarisationen zu schützen, welche aus dünnem Metall viel leichter zu beseitigen sind, und die sich von vornherein nicht vermeiden lassen. Abgesehen von diesen rein sachlichen Gründen empfiehlt sich natürlich die Benutzung möglichst dünnen Metalls schon aus Rücksicht auf die Erzielung einer möglichst grossen Oberfläche mit geringem Materialaufwand. Ferner lässt sich aus den wenigstens der Reihenfolge und der ungefähren Grössenordnung nach richtigen Zahlen für die Löslichkeit des Wasserstoffs folgendes zur Wahl des Elektrodenmetalls entnehmen. Gold nimmt jedenfalls sehr wenig Wasserstoff auf; die Kapazität der Goldelektroden wird daher sehr klein sein. Damit stimmen nicht nur die Beobachtungen älterer Forscher, namentlich Schönbeins[1]) überein, sondern das Resultat ist auch von Scott[2]) durch direkte Messung der Polarisationskapazität bestätigt worden. Gold empfiehlt sich demnach nicht als Elektrodenmaterial. Beim Palladium dagegen haben wir jedenfalls eine sehr grosse Löslichkeit des Wasserstoffs, welche aber theoretische Schwierigkeiten für die Betrachtung des Vorganges in der Elektrode mit sich bringt. Bei so konzentrierten Lösungen, wie sie beim Palladium vorliegen, sind jedenfalls die Gasgesetze nicht mehr in ihrer einfachen Form gültig, wofür ja auch die Deformation von Palladiumelektroden bei Wasserstoffbeladung den besten Beweis liefert. Von diesen Gesichtspunkten aus dürfte also das Platin als passendstes Material für die Gaselektroden gelten können, weil es einerseits schon eine genügende Kapazität besitzt, andererseits noch eine einfache theoretische

[1]) Pogg. Ann. **56**, 135. 235.
[2]) Inaug.-Dissertation Göttingen 1898.

Behandlung gestattet. Da nämlich gezeigt ist, dass die Annahme einer Lösung des Gases im Metall allem Anschein nach völlig ausreicht, um alle beobachteten Erscheinungen zu erklären, so dürfte es nicht unangebracht sein, zu versuchen, ob mit Hilfe der Gesetze der Lösungen sich Resultate ableiten lassen, die mit der Erfahrung, sowie den sonstigen theoretischen Gesichtspunkten in Einklang stehen. Dass diese Grundannahme des Metalls als Lösungsmittel, des Gases als gelöster Stoff in der That geeignet ist, zu weiterer Aufklärung über das Wesen der Gaselektroden zu führen, werden die weiter unten folgenden Überlegungen zeigen. Bevor ich jedoch darauf eingehe, möge zunächst die Litteraturzusammenstellung für in Metallen gelöste Gase hier ihren Platz finden.

3. Chronologische Übersicht der Litteratur über Absorption (Okklusion) und Diffusion von Gasen, speziell Wasserstoff und Sauerstoff, in Metallen.

Jahreszahl	
1834.	Faraday, Phil. Trans. 1834. — Pogg. Ann. **33.**
	„ Ostwalds Klassiker **87**, 1.
?	Gay-Lussac und Thenard, Rec. phys. chim. **1**, 176.
1850.	Graham, Phil. Mag. (3) **36**, 63.
1852.	Levol, Compt. rend. **35**, 63.
1862.	Meidinger, Dingl. Polyt. Journ. **163**, 283.
1863.	Deville und Troost, Compt. rend. **56**, 977; **57**. 894. 965.
1864.	Crova, Mondes **5**, 210.
	Cailletet, Compt. rend. **58**, 327. 1057.
	Deville, Compt. rend. **59**, 102.
1865.	Cailletet, Compt. rend. **60**, 344.
1866.	Graham, Phil. Mag. (4) **32**, 401. 503. — Pogg. Ann. **129**, 548.
	Caron, Compt. rend. **63**, 1129.
1867.	Graham, Proc. Roy. Soc. **15**, 223. 502.
	„ Lieb. Ann. Suppl.-Bd. **5**, 1.
1868.	„ Lieb. Ann. **16**, 422.
	„ Pogg. Ann. **134**, 321.
	Cailletet, Compt. rend. **66**, 847.
1869.	Graham, Pogg. Ann. **136**, 317.
	„ Proc. Roy. Soc. **17**, 212. 500.
	„ Compt. rend. **68**, 1511.
	„ Pogg. Ann. **138**, 49.
	„ Journ. Chem. Soc. (2) **7**, 419.
	„ Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 42.
1869.	Dewar, Phil. Mag. (4) **37**, 424.
	Raoult, Compt. rend. **69**, 826.
	Poggendorff, Berliner akadem. Berichte 1869, 116.
	„ Pogg. Ann. **136**, 483.

Jahreszahl	
1869.	Roberts, Phil. Mag. (4) **38**, 51.
	Favre, Compt. rend. **68**, 1306.
1870.	Deville, Compt. rend. **70**, 756. 287.
	Favre, Compt. rend. **71**, 214.
	Seely, Chem. News **21**, 265.
	Lenz, Chem. Centralblatt 1870, 190.
1871.	Löw, Journ. f. prakt. Chemie (2) **1**, 207.
	Lenz, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **5**, 252.
1872.	Lisenko, Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 29.
1873.	Helmholtz, Pogg. Ann. **150**, 483. — Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 587. — Gesammelte Abhandlungen **1**, 823.
	Troost und Hautefeuille, Compt. rend. **76**, 482. 562. — Dingl. Polyt. Journ. **208**, 331.
	Böttger, Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 1396.
	Favre, Compt. rend. **77**, 649.
1874.	Graham, Phil. Mag. (4) **47**, 324.
	Böttger, Journ. f. prakt. Chemie **117**, 193. — Pogg. Ann. Jubelband, 150.
	Dewar, Arch. sc. phys. nat. (Nouv. pér.) **50**, 207.
	Troost und Hautefeuille, Compt. rend. **78**, 686. — Ann. Chim. Phys. (5) **2**, 273. — Journ. f. prakt. Chemie (2) **9**, 199.
	Favre, Compt. rend. **78**, 1257.
	Moutier, Compt. rend. **79**, 1242.
1876.	Helmholtz (Root.), Berliner akademische Berichte 1876, 217. — Pogg. Ann. **159**, 416. — Gesammelte Abhandlungen **1**, 835.
	Wöhler, Lieb. Ann. **184**, 128.
1877.	Kern, Chem. News **36**, 20.
1878.	Beetz, Ber. der bayr. Akad. d. Wiss. 1878, 156.
	Dumas, Ann. Chim. Phys. **14**, 239.
1879.	Beketoff, Bull. soc. chim. (2) **31**, 197. — Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 686.
1880.	Helmholtz, Wissenschaftl. Abhandlgn. **11**, 737. — Berichte der Berl. akad. Wiss. **11**, III, 1880.
	Hughes, Nature 1880, 602. — Wied. Ann. Beibl. **4**, 676.
	Amagat, Compt. rend. **91**, 812.
	Wilm, Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 1198.
1882.	Berthelot, Compt. rend. **94**, 1377.
1883.	„ Ann. Chim. Phys. (5) **30**, 519.
	Müller, Stahl und Eisen **8**, 443.
	Gouy, Compt. rend. **96**, 1495. — Beiblätter **7**, 713.
	A. Volta, Riv. scient. industr. **15**, 284. — Beiblätter **8**, 133.
1884.	Smith, Americ. chem. Journ. **5**, 213; **6**, 106.
1885.	Leeds, Americ. chem. Journ. **7**, 183.
	Williams, Chem. News **52**, 205. 268. 301.
1888.	Bellati und Lussana, Atti del R. Ist. Ven. (6) **6**, 1567. — Beiblätter **13**, 95.
	Soret, Compt. rend. **107**, 733.

Jahreszahl	
1888.	Berliner, Wied. Ann. **35**, 791.
1889.	Thoma, Diese Zeitschr. **3**, 69
1890.	Cantor, Monatshefte für Chemie **11**, 483.
1891.	Strecker, Inaug.-Dissertation. Berlin, Springer.
	Neumann und Streintz, Monatshefte f. Chemie **12**, 642.
	Neumann, Monatshefte f. Chemie **13**, 40.
	Neumann und Streintz, Wied. Ann. **46**, 431.
	Shields, Chem. News **65**, 195.
1895.	Hoitsema, Diese Zeitschr. **17**, 1.
	L. Mond, W. Ramsay und J. Shields, Phil. Trans. **186**, 657. — I. Teil: Diese Zeitschr. **19**, 25.
1897.	W. Randel, Amer. Chem. Journ. **19**, 682.
1898.	L. Mond, W. Ramsay und J. Shields, II. Teil: Diese Zeitschr. **25**, 657.
	A. de Hemptinne, Diese Zeitschr. **27**, 429.
1899.	Mior, Nuovo Cim. (4) **9**, 67.

4. Über die Abhängigkeit der elektromotorischen Wirksamkeit der Gase vom Druck.

Schaltet man zwei Gaselektroden, welche dasselbe Gas nur unter verschiedenem Druck enthalten, gegeneinander, so lässt sich deren Potentialdifferenz, mithin die Änderung der elektromotorischen Wirksamkeit des Gases mit dem Druck einmal auf rein mechanischem Wege berechnen, indem die maximale Arbeit, welche beim Übergang einer g-Molekel des Gases aus der einen zur anderen Elektrode gewonnen werden kann, gleich der Ausdehnungsarbeit des Gases ist. Die elektromotorische Kraft solcher Gaskonzentrationsketten, die auf verschiedene Weise, mit und ohne Niveaudifferenz, realisiert werden können, und von denen die Elemente mit Niveauunterschied gleichzeitig Gravitationselemente sind, habe ich an anderer Stelle[1]) berechnet und die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experimente zeigen können[2]).

Es ergab sich daselbst für die elektromotorische Kraft eines Gaskonzentrationselements ohne Niveaudifferenz der Wert:

[1]) Diese Ztschr. **1**, 228—230 1887. — Jahresber. d. schles. Ges. f. vat. Kult. 1900.

[2]) Hier ist nur noch zu bemerken, dass Luft nicht das Potential von Sauerstoff von $^1/_5$ Atmosphären ergiebt, wie man erwarten sollte, sondern sogar ein weit höheres Oxydationspotential als reiner Sauerstoff besitzt. Stickstoff ist hier als indifferentes Gas also unbrauchbar. Ein gleiches Resultat hat schon Crotogino (Zeitschr. für anorg. Chemie **24**, 225) gefunden. Die Ursache dieser Abweichung dürfte in der Bildung stärker oxydierender Stickoxyde unter dem Einfluss des Elektrodenmetalls zu suchen sein. Luft giebt übrigens diese abweichenden Potentialwerte nicht nur an platiniertem, sondern auch an blankem Platin, wie meine Messungen von Sauerstoff-Luftketten ergeben haben.

$$E = \frac{RT}{n.\nu} \ln \frac{p_1}{p_2}, \qquad (2)$$

worin n die Anzahl Äquivalente im Atom, ν die Anzahl Atome in der Molekel bezeichnet.

Nennen wir dagegen die Lösungstension des Gases, d. h. das Bestreben, in den Ionenzustand überzugehen, P_1 und P_2, so folgt aus der von Nernst entwickelten osmotischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung die elektromotorische Kraft des Elements:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P_1}{P_2}\ ^{1}). \qquad (3)$$

Da der auf beiden Wegen erhaltene Wert der elektromotorischen Kraft der gleiche sein muss, so folgt:

$$\frac{1}{\nu} \ln \frac{p_1}{p_2} = \ln \frac{P_1}{P_2},$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\sqrt[\nu]{p_1}}{\sqrt[\nu]{p_2}}, \qquad (4)$$

d. h. die Lösungstension eines ν-atomigen Gases ändert sich mit dem Gasdruck so, dass sie der νten Wurzel des Gasdruckes proportional ist.

$$P = K.\sqrt[\nu]{p}. \qquad (5)$$

Ehe ich in die Diskussion dieser Gleichung eintreten kann, ist es vorteilhaft, die Eigenschaften, welche den Metallen als Lösungsmittel zukommen, näher zu untersuchen.

5. Über die Metalle als Lösungsmittel.

Um einer tieferen Einblick in den Mechanismus der elektromotorischen Wirksamkeit der Gase zu gewinnen, müssen wir die Eigenschaften, welche den Metallen als Lösungsmittel zukommen, näher betrachten, denn nur durch die Lösung der Gase im Metall wird ja die elektromotorische Wirksamkeit der Gase vermittelt.

Die Möglichkeit, dass die oberflächlich adsorbierten Mengen des Gases elektromotorisch wirksam sein könnten, ist aus folgendem Grunde sehr unwahrscheinlich. Der Ladungsaufnahme muss vorher eine Spaltung der Molekeln in Einzelatome vorausgehen, wie dies ja auch durch

[1]) Hier haben wir einen ganz ähnlichen Fall wie bei den Amalgamkonzentrationsketten; vergl. Schöller, Zeitschrift für Elektrochemie **5**, 259; ferner die früheren Arbeiten von G. Meyer, Wied. Ann. **40**, 244 und Diese Zeitschr. **7**, 477 (1891).

Gleichung (5) ausgesagt wird, nach welcher unter Beobachtung des Masseneinwirkungsgesetzes die Lösungstension des Gases proportional der Zahl der freien Einzelatome ist [vergl. die Ausführungen auf S. 724]. Nun befinden sich die adsorbierten Gasmengen aber jedenfalls im Zustande starker Kompression, durch welche eine vorher vorhandene Dissociation in Einzelatome sehr stark zurückgedrängt sein müsste. Für das gelöste Gas dagegen liegt die Sache ganz anders, wie sich aus dem Studium der Metalle als Lösungsmittel sogleich ergeben wird.

Metalle sind in ihrer Rolle als Lösungsmittel bisher fast nur derart untersucht worden, dass andere Metalle als gelöste Stoffe dienten, aber es fanden sich hier sehr bemerkenswerte Erscheinungen[1]). Metallische Lösungen zeigen weitgehende Ähnlichkeit mit anderen Lösungen. Beim Abkühlen einer konzentrierten Lösung eines Metalls in einem anderen scheidet sich das gelöste Metall rein ab, verdünnte metallische Lösungen können durch Abkühlung und Ausfrieren des reinen Lösungsmittels konzentriert werden. Insbesondere lassen sich die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung in verdünnten Lösungen auch für gelöste Metalle anwenden. Hiervon ist ein umfassender Gebrauch gemacht worden von Ramsay[2]), Tammann[3]), Heycock und Neville[4]). Auch Diffusionserscheinungen vollziehen sich in flüssigen metallischen Lösungen ganz wie in anderen Lösungen[5]), selbst im festen Zustande ist die Möglichkeit einer Diffusion von einem Metall ins andere als durchaus erwiesen zu betrachten[6]).

Als besondere Eigentümlichkeit der metallischen Lösungen erscheint aber der Dissociationszustand der gelösten Stoffe, indem weitaus die meisten Metalle fast völlig einatomig gelöst werden. Um diese auffallende Erscheinung möglichst deutlich hervortreten zu lassen, habe ich die aus

---

[1]) Für die hier angeführten Betrachtungen vergleiche: Nernst, Lehrbuch der theoret. Chemie (2. Aufl.), S. 376ff; ferner: Bodländer, Über die Konstitution einiger Legierungen: Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1897, Nr. 34 und 39 und Bodländer, Über langsame Verbrennung. Sammlung chemisch-techn. Vorträge **3**, 428ff.

[2]) Diese Zeitschr. **3**, 359 (1889).

[3]) Diese Zeitschr. **3**, 441 (1889).

[4]) Chem. News **59**, 175. — Chem. Centralblatt 1889, I, 666. — Journal of the Chem. Soc. **55**, 666. — Chem. Centralblatt 1889, II, 1043; 1891, I, 129; 1892, I, 153; 1894, I, 266. 410. — Proc. Chem. Soc. 1896—1897, Nr. 176. — Chem. Centralblatt 1897, I, 786. — Journ. of the Chem. Soc. **71**, 383. — Chem. Centralblatt 1897, I, 1198.

[5]) G. Meyer, Wied. Ann. **61**, 225 (1897).

[6]) Spring, Diese Zeitschr. **15**, 65 (1894).

den Arbeiten von Heycock und Neville sich ergebenden Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

Es werden gelöst:

in:	einatomig:	teilweise oder ganz zwei- oder mehratomig
Natrium	*Li, K, Zn, Cd, Au, Hg, Tl, Pb*	*Li, K, Zn, Cd* in konzentrierten Lösungen
Zink	*Mg, Sb, Tl, Pb, Bi*	
Kadmium	*Na, Sn, Sb. Pt, Tl, Pb, Bi,*	
Zinn	*Na. Al. Cu. Zn, Ag, Cd, In, Au, Hg, Tl, Pb, Bi.*	*Al, In* in konz. Lösungen
Thallium	*Ag, Pt, Au*	
Blei	*Cu, Pd, Ag, Pt, Au,*	*Cd, Sb, Hg, Bi* (doppelatomig)
Wismut	*Na, Pd, Ag, Cd, Sn, Pt, Au, Hg, Tl, Pb.*	*K, Cu, Zn, As, Pd, Au, Hg.*

Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, dass den Metallen die Fähigkeit zukommt, gelöste Stoffe weitgehend in Einzelatome zu dissociieren, eine Eigenschaft, die sich sogar auf die reinen Metalle selbst auszudehnen scheint, wie z. B. durch Liebenows schöne Arbeiten[1]) für das flüssige Quecksilber gezeigt ist, welches wir demnach als eine Legierung von Einzelatomen und polymeren Molekeln aufzufassen haben. Diese Selbstdissociation gewinnt auch durch die Einatomigkeit der Metalldämpfe sehr an Wahrscheinlichkeit. Nehmen wir dazu noch den Nachweis Hoitsemas, dass sich die dissociierende Wirkung auch bei der Lösung von Wasserstoff in Palladium wieder vorfindet (vgl. S. 707), so dürfen wir wohl den Metallen allgemein eine sehr hohe dissociierende Kraft zuschreiben, eine Annahme, die um so wahrscheinlicher ist, da Dissociationsvermögen und Dielektrizitätskonstante einander parallel gehen, und den Metallen jedenfalls eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante zukommt[2]).

Es handelt sich nunmehr darum, wie diese Erscheinungen zu deuten sind, und welche Schlüsse wir daraus für die Erklärung der elektromotorischen Wirksamkeit der Gase ziehen können.

[1]) Vergl. Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 515.

[2]) Vergl. Drude, Physik des Äthers, S. 570. Stuttgart 1894.

5a. Folgerungen aus der Annahme einer atomistischen Struktur der Elektrizität.

Zwar genügt schon die Feststellung einer Atomdissociation[1]) der Gase in den Metallen zur formalen Erklärung der Formel (5):

$$P = K.\sqrt[v]{p};$$

aber es ist unter Zuhilfenahme einer in letzterer Zeit mehrfach verwandten Hypothese möglich, noch weiter in den Mechanismus der Gaselektroden einzudringen und Beziehungen zu einigen anderen Erscheinungen hervortreten zu lassen. Dazu kann uns die wohl zuerst von Helmholtz[2]) ausgesprochene Annahme einer atomistischen Struktur der Elektrizität, speziell in der Form, welche ihr von Nernst gegeben ist, dienen. Die Annahme elektrischer Elementarteilchen liegt z. B. auch der neuerdings von Riecke[3]) entwickelten Theorie des Galvanismus und der Wärme, sowie der erst beim Abschluss dieser Arbeit erschienenen Drudeschen[4]) „Elektronentheorie der Metalle" zu Grunde. In der That ist ja das konstante Verhältnis von Äquivalentgewicht und Elektrizitätsmenge, das durch die strenge Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes mit grosser Genauigkeit erwiesen ist, ungezwungen und auf die einfachste Weise erklärbar, sobald wir auch der Elektrizität atomistische Struktur zuschreiben und uns positive und negative Elementarteilchen von gleicher Grösse, Elektrons, denken. Alsdann erscheint das Faradaysche Gesetz als eine einfache Erweiterung des chemischen Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen. Für das Faradaysche Gesetz ergiebt sich das Verhältnis von Elektrizitätsmenge zu Masse zu:

$$\frac{e}{M} = 96540 \text{ Coulomb} \quad \text{(Gewicht eines g-Äquivalents)}$$

$$\frac{e}{M} = \frac{9654}{G} \quad \text{(abs. elektromagn. Einheiten pro Gramm).}$$

Dieses Verhältnis von Ladung zur Masse finden wir nun auf einem ganz anderen Gebiete wiederum vor. Bei Entladungen in stark verdünnten Gasen ist es sehr wahrscheinlich gemacht worden, dass von der Kathode aus Massenteilchen fortgeschleudert werden, welche, wenn wir die Ladung

---

[1]) Eine solche ist speziell von Bodländer (Langsame Verbrennung. loc. cit.) als Ursache der Reaktionsbeschleunigung durch fein verteilte Metalle eingehend erörtert worden. Vergl. auch Habers Arbeit: Diese Zeitschr. **1**, 419 (1887).

[2]) Vorträge und Reden (4. Aufl.) **2**, 231. — Gesammelte Abhandl. **3**, 97.

[3]) Wied. Ann. **66**, 353. 545. 1199 (1899).

[4]) Drudes Ann. **1**, 566 (1900). Vergl. auch die schöne Bestätigung dieser Theorie durch Reinganums Rechnung: Drudes Ann. **2**, 376 (1900).

der elektrischen Elementarteilchen hier wie dort als gleich annehmen, eine viel kleinere Masse besitzen müssen, als die Atome der uns bekannten chemischen Elemente. Die Ströme dieser kleinsten Teilchen bilden die Kathodenstrahlen. Ebenso werden aber auch von der Anode aus Masseteilchen fortgeschleudert, welche die sogenannten Anodenstrahlen (Goldsteins Kanalstrahlen)[1]) bilden und denen, wiederum unter der Annahme, dass es sich stets um die gleichen Elektrons handelt, eine Masse von der Grössenordnung unserer chemischen Atome zukommen muss, da sich hier das obige Verhältnis für $\frac{e}{\mu}$ annähernd wiederfindet.

Dass es sich hierbei um wirklich von der Anode ausgehende Teilchen handelt, wird dadurch bewiesen, dass das Kathodenmaterial irrelevant ist, wie Goldstein, der die Erscheinung als von der Kathode abhängig auffasste, nachgewiesen hat, und dass auch die Natur des Gases für die Eigenschaften dieser Strahlen gleichgültig ist.

Dass es sich nun bei den Anodenstrahlen thatsächlich um grössere Teilchen handelt, als bei den Kathodenstrahlen, und nicht etwa um kleinere Elektrons, wird dadurch gezeigt, dass Wien kein Material ausfindig machen konnte, durch welches diese Anodenstrahlen hindurchzutreten vermocht hätten, während die Kathodenstrahlen mit ihrer sehr viel kleineren Masse beispielsweise doch dünne Aluminiumblättchen zu durchdringen vermögen.

Der Wert, welchen Wien[2]) nun für das Verhältnis von Ladung zu Masse bei den Anodenstrahlen fand, ist:

$$\frac{e}{\mu} = \frac{1}{3{\cdot}2\,.\,10^{-3}} = 3{\cdot}13\,.\,10^{2},$$

während sich für einfach geladene Aluminiumatome aus der obigen Formel:

$$\frac{e}{\mu} = \frac{9654}{27{\cdot}1} = 3{\cdot}56\,.\,10^{2} \text{ berechnet}^{3}).$$

---

[1]) Vgl. hierzu die Arbeiten von Goldstein, Wied. Ann. **64**, 38. — Wien, Wied. Ann. **65**, 440. — Wehnelt, Wied. Ann. **67**, 421. — Berg, Wied. Ann. **68**, 688.

[2]) Wied. Ann. **65**, 440.

[3]) Auffallend ist es hier, dass das Aluminium einwertig auftritt, während dasselbe chemisch stets dreiwertig ist, also als Ion mit drei Ladungen auftreten musste, aber der Fall liegt hier insofern anders, als dem Aluminium bei der elektrolytischen Dissociation seiner Verbindungen die weiteren Ladungen aufgezwungen werden, während es freiwillig, wie im Falle einer Elektrode im Entladungsrohr nur eine Ladung aufzunehmen braucht und die gegenseitige Abstossung gleichnamiger Elektrizitäten hier der weiteren Ladungsaufnahme erfolgreich widerstreben kann. Vgl. hierzu Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453.

Diese überraschende Übereinstimmung lässt sich wohl kaum als strikter Beweis dafür ansehen, dass wirklich die von der Aluminiumanode ausgehenden Teilchen elektrisch geladene Aluminiumatome sind, macht aber die schon von früheren Forschern ausgesprochene Annahme einer festeren Bindung der positiven Elektrizität in den Metallen, welche zur Erklärung der Bevorzugung der negativen Elektrizität bei den Entladungserscheinungen gemacht war, jedenfalls sehr viel wahrscheinlicher.

Den positiv elektrischen Teilchen wird eben schon innerhalb des Metalls ihre freie Beweglichkeit genommen, indem dieselben mehr oder weniger an Metallatome gekettet werden. Die Möglichkeit, resp. sogar Notwendigkeit einer teilweisen Fesselung der elektrischen Elementarteilchen findet sich unter anderem auch in der schon erwähnten Rieckeschen[1]) Theorie des Galvanismus, ferner bei Drude[2]) (siehe weiter unten). Schreiben wir nun einmal den positiven und negativen elektrischen Teilchen freie Existenz zu, so müssen wir wegen der grossen Verwandtschaft der beiden Elektrizitäten zu einander auch der Verbindung beider, der neutralen elektrischen Molekel Existenzfähigkeit zuschreiben, also die von Nernst[3]) aufgeworfene Frage bejahen, wie dies auch Sutherland[4]) thut, der für die neutrale elektrische Molekel den Namen Neutron einführt.

Alsdann haben wir nach Nernst[5]), wenn wir auch dessen Symbole für positive und negative Elektrons, sowie Neutrons einführen, die Metalle als Lösungsmittel aufzufassen, in denen die Dissociation der neutralen elektrischen Molekeln (Neutrons) in die freie Elektrons erhebliche Beträge angenommen hat, etwa entsprechend der Gleichung:

$$\oplus\ominus = \oplus + \ominus.$$

Da nun aus den Erscheinungen bei Anoden- und Kathodenstrahlen zu schliessen ist, dass die Einzelatome eines Metalles schon im Metall selbst mit positiven Elektrons verbunden sein müssen, etwa der Gleichung

$$Me + \oplus = Me\oplus$$

entsprechend, so ist durch diese Bindung ein Teil der positiv elektrischen Teilchen in seiner Bewegungsfreiheit gehindert, und es folgt daraus zu-

---

[1]) Loc. cit. In dieser Abhandlung findet sich übrigens auch, wie ich nachträglich fand, eine Berechnung von $\frac{e}{\mu}$ für einen anderen Versuch Wiens, der mit einer Eisenkathode angestellt ist und Werte ergab, die auf doppelt geladene Eisenatome als Träger der Kanalstrahlen schliessen lassen.

[2]) Loc. cit.

[3]) Lehrbuch (2. Aufl.), S. 347.

[4]) Phil. Mag. 47, 269 (1899).

[5]) Loc. cit. Seite 382.

nächst das stärkere Hervortreten der Kathodenerscheinungen bei Entladungsvorgängen in verdünnten Gasen. Ferner folgt daraus direkt, dass die Leitfähigkeit eines Metalles durch Zusatz eines anderen, welches sich einatomig in ihm löst, herabgesetzt werden muss, indem noch mehr positive Elektrons festgelegt werden. In der That wird durch Zusatz eines Metalls zu einem anderen fast stets die Leitfähigkeit erniedrigt. Das vorliegende Zahlenmaterial ist leider zu spärlich und erstreckt sich meist auf zu konzentrierte Lösungen, als dass es möglich wäre, sichere Schlüsse über molekulare Leitfähigkeitserniedrigung etc. daraus zu ziehen. Ein brauchbares Beobachtungsmaterial auf diesem Gebiete, dessen Beschaffung allerdings wohl mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft sein wird, dürfte sicherlich Gesetzmässigkeiten erkennen lassen und voraussichtlich wichtige Schlüsse für die Theorie der metallischen Leitung ergeben. Namentlich sind die gefundenen Leitfähigkeiten auch der reinen Metalle je nach der Art ihrer Bearbeitung und Herstellung durchaus verschieden, so dass es dadurch erst recht unmöglich gemacht wird, Schlüsse aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial abzuleiten. Diesbezüglichen Untersuchungen dürften sich jedenfalls gerade in der schwierigen Erreichbarkeit wirklich vergleichbarer Beobachtungsobjekte die grössten Schwierigkeiten entgegenstellen [1]). Konzentrierte Metalllösungen sind genügend untersucht, doch tritt hier schon wieder die Änderung der mechanischen Eigenschaften des Lösungsmittels hervor. Diese Änderungen der mechanischen Eigenschaften eines Metalls durch Zusatz eines anderen werden vielleicht die theoretische Behandlung des Problems der Leitfähigkeitsbeeinflussung bei festen Legierungen vorläufig noch unmöglich machen, dagegen ist vielleicht die Untersuchung der flüssigen oder geschmolzenen Legierungen durchführbar. Ausser Leitfähigkeitserniedrigungen lassen sich auch Leitfähigkeitserhöhungen voraussehen, wenn nämlich die Atomkonzentration des Lösungsmittels durch Bildung einer Verbindung mit dem gelösten Stoff verringert und so die Zahl der freien positiven Elektrons vermehrt wird; solche Fälle von Leitfähigkeitserhöhungen sind z. B. bei Amalgamen beobachtet worden.

[1]) Differieren doch schon die Zahlen desselben Beobachters für hartes und weiches Metall bei leicht rein zu erhaltenden Elementen um viele Prozente, wie folgende Beobachtungen von Siemens zeigen.

Leitfähigkeit des reinen Silbers:

hart: 57·226
weich: 63·845
} Pogg. Ann. **110, 1** (1860).

Differenz 10·4% der Leitfähigkeit für das weiche Metall.

Auch der negative Temperaturkoëffizient der metallischen Leifähigkeit fände im Lichte der entwickelten Anschauungen seine Erklärung. Da nämlich fast alle Dissociationen mit Temperaturerniedrigung abnehmen, werden durch Rückgang der Atomdissociation des Metalls bisher festgehaltene positiv elektrische Teilchen frei, und die Leitfähigkeit muss demnach steigen.

Da eine genaue Prüfung der entwickelten Anschauungen mit Hilfe der vorhandenen Leitfähigkeitsbeobachtungen somit nicht möglich war, so wurde versucht, auf Grund einer anderen Folgerung der gemachten Annahme eine Prüfung zu erzielen, und zwar in folgender Weise. Betrachten wir in den Metallen, den Kationenbildnern, die positive Elektrizität als teilweise an Metallatome *Me* gebunden, so müssen wir bei metallisch leitenden Metalloiden (Anionenbildnern), wie Selen und Tellur wahrscheinlich ebenso eine Bindung von negativer Elektrizität an Atome *A* dieser Stoffe annehmen:

$$A + \ominus = A\ominus.$$

Daraus ergiebt sich dann aber die Konsequenz, dass sich bei Metalloidelektroden das Verhältnis von Anoden- und Kathodenerscheinungen insofern umkehren muss, als hier von der Kathode schwerere Teilchen, negativ geladene Metalloidatome, abgeschleudert werden müssen. Während also bei Metallelektroden die Anodenstrahlen magnetisch weit weniger ablenkbar sind, muss ein Gleiches bei den Kathodenstrahlen von Metalloidelektroden der Fall sein.

Zur Prüfung dieser Folgerung wurden einige Versuche mit Entladungsröhren der Form Fig. 1 unternommen.

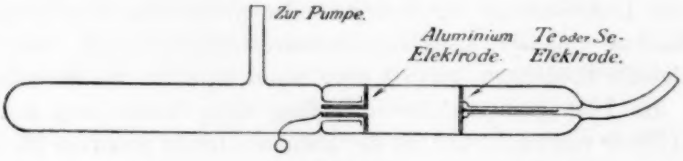


Fig. 1.

Die Entladungsröhren sind nach den Angaben Goldsteins[1]) mit einer durchbohrten und mit Rohransatz versehenen Aluminiumelektrode versehen, welcher eine Elektrodenplatte aus dem zu untersuchenden Material, Tellur, Selen oder zum Vergleich Aluminium gegenübergestellt wurde. Das Resultat der Versuche war als ein wesentlich negatives zu betrachten, zumal die Metalloide sehr schnell zerstäuben. Von

[1]) Loc. cit.

einer Metalloidkathode ging wiederum die stark fluorescenzerregende, leicht ablenkbare Strahlung aus, und das gleichzeitige Auftreten einer schwer ablenkbaren Strahlung von der Kathode aus war nicht nachweisbar, vielleicht wegen zu grosser Helligkeit des Fluorescenzlichtes. Dagegen liess sich bei Verwendung der Elektrode als Anode eine vom Aluminium zum Tellur allerdings nicht sicher feststellbare, vom Aluminium zum Selen aber ganz deutlich wahrnehmbare Abnahme der Goldsteinschen Strahlung erkennen. Eine sichere Erklärung dieses negativen Ausfalls der Versuche ist kaum zu geben. Vielleicht ist die gegenüber Metallen sehr geringe Leitfähigkeit, das Auftreten in verschiedenen allotropen Modifikationen und die noch nicht genügend stark ausgeprägte Metalloidnatur dieser Elemente die Ursache der Erscheinungen. Da gerade zur Zeit dieser Versuche die Abhandlung von Drude: „Zur Elektronentheorie der Metalle“ [1]) erschien, in welcher dieser Forscher auf gänzlich anderen Wegen, nämlich auf Grund der optischen Eigenschaften der Metalle, sich zu der Annahme einer Bindung positiver Elektrons an Metallatome, also einer Vorbildung der Ionen schon im Metall, gezwungen sieht, habe ich diese Bestätigung meiner Auffassung zunächst als genügend erachtet und daher die weiteren Versuche über Kanalstrahlen von Metalloidelektroden, als dem Gegenstande dieser Arbeit zu fernliegend, vorläufig aufgegeben.

6. Über den Begriff der elektrolytischen Lösungstension.

Für die vorliegende Arbeit können wir nun aus den im vorigen Abschnitt angestellten Überlegungen eine wichtige Folgerung ziehen, welche uns wieder zum Probleme der elektromotorischen Wirksamkeit der Gase hinüberleitet. Die Annahme der schon im Metall der Elektrode vorhandenen Bindung zwischen elektrischen Elementarteilchen und Metallatomen erhält nämlich deshalb einen besonderen Wert, weil sie ein anschauliches Bild von der als „elektrolytische Lösungstension“ bekannten und für die elektromotorische Wirksamkeit eines Metalls charakteristischen Konstanten giebt. Da nämlich hiernach die Ionen des Metalls als solche im Metall selbst schon vorgebildet sind, so gewinnt das Bestreben des Metalls, in Gestalt von Ionen in den Elektrolyten überzugehen, nunmehr die Eigenschaft eines osmotischen Druckes, der ein Mass des Ausdehnungsbestrebens der elektrisch geladenen Einzelatome ist, multipliziert mit einem Faktor, der wohl am besten als elektroly-

[1]) Drudes Ann. 1, 566 (1900).

tischer Verteilungskoëffizient bezeichnet werden kann, und der angiebt, wieviel mal löslicher das elektrisch geladene Atom (Ion) in dem Lösungsmittel des Elektrolyten ist, als im Metall selbst. Dieser Verteilungskoëffizient $\frac{l}{l'} = \eta$ ist für jedes elektrolytische Lösungsmittel einem bestimmten Metall gegenüber eine Konstante, und die Lösungstension eines Metalls wird also, wenn wir den einem osmotischen Druck ganz analogen Druck der elektrisch geladenen Einzelatome im Metall mit Π bezeichnen:

$$P = \frac{l}{l'} . \Pi = \eta . \Pi.$$

Haben wir zwischen Metall und Elektrolyt keine Potentialdifferenz, also keine elektrische Doppelschicht, wie vielleicht beim Quecksilber in der Nähe des Maximums der Oberflächenspannung, so haben wir das Bestehen des wirklichen Verteilungsgleichgewichts, es ist:

$$P = p,$$

also:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p} = 0.$$

Ist die Ionenkonzentration geringer, als sie dem Verteilungsverhältnis entspricht, so gehen positive Ionen des Metalls so lange in Lösung, bis die auftretende elektrische Doppelschicht diesem Lösungsvorgange das Gleichgewicht hält.

Die Überlegungen, durch welche die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung zur Bestimmung von Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten gelangt, werden also durch diese spezielleren Betrachtungen über das Wesen der Lösungstension durchaus nicht berührt und bleiben in vollstem Umfange bestehen, der Fortschritt besteht einzig und allein in der Gewinnung einer anschaulichen Vorstellung für die elektrolytische Lösungstension, mit Hilfe deren wir im stande sind, auch den Mechanismus der elektromotorischen Wirksamkeit der Gase völlig zu erklären.

Auch das Verhalten der Amalgamkonzentrationskette (siehe oben) folgt anschaulich aus der Gleichung:

$$P = \eta . \Pi.$$

Aus den Schöllerschen Versuchen ergiebt sich nämlich, gerade was diese Gleichung besagt: dass die Lösungstension eines Amalgams der Konzentration desselben proportional sein muss. Bezeichnen wir ferner den Verteilungskoëffizienten zwischen reinem Metall und Elektrolyten mit η_1, den Verteilungskoëffizienten desselben Metalls zwischen Quecksilber

und dem Elektrolyten mit η_2, so wird das Amalgam die Spannung des reinen Metalls zeigen, sobald:

$$P = \eta_1 \Pi_1 = \eta_2 \Pi_2,$$

der osmotische Druck der elektrisch geladenen Metallatome im Amalgam also gleich dem $\frac{\eta_1}{\eta_2}$-fachen des Druckes im reinen Metall ist.

Ehe ich auf das Zustandekommen der elektromotorischen Wirksamkeit der Gase eingehe, möchte ich noch kurz darauf hinweisen, dass durch die hier abgeleitete Auffassung der Lösungstension auch eine andere Frage, welche Nernst[1]) am Ende seines 1897 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages aufwirft, in ein anderes Stadium gerückt wird. Nernst sagt dort: „Wir lassen die Ionen sich an die Elektroden abscheiden, wie aber geben sie ihre Ladung ab?" Die Antwort darauf lautet, dass ein sofortiges Abgeben der Ladung seitens eines Metallions z. B. bei der Abscheidung gar nicht erfolgt, es findet vielmehr zunächst eine einfach mechanische Anlagerung des Ions an die Elektrode statt, und die elektrische Neutralität im Metall wird durch zuströmende negative Elektrons aufrecht erhalten. Ein je nach dem Dissociationzustande des betreffenden Metalls mehr oder weniger grosser Teil desselben wird sich alsdann nach der Abscheidung der positiven Elektrons zu grösseren Molekeln polymerisieren, und die frei gewordenen elektrischen Teilchen werden je nach dem Dissociationszustande der elektrisch neutralen Molekeln frei bleiben oder sich zu der Molekel ⊕⊖ vereinigen. Was den Dissociationsgrad dieser Neutrons betrifft, so wird derselbe in den besten Leitern am grössten sein, während die Atomdissociation im allgemeinen wohl bei den Metallen mit grosser Lösungstension am weitesten gehen wird.

Obgleich die diesen Betrachtungen zu Grunde liegenden Annahmen grossenteils rein hypothetischer Natur sind, so ist doch schon der Umstand, dass durch dieselben ein einheitlicher Gesichtspunkt für scheinbar ganz heterogene Dinge, wie Lösungstension, metallische Leitfähigkeit, Anodenstrahlen und nach Drude auch optisches Verhalten der Metalle geschaffen wird, wohl genügend, um ihnen eine gewisse vorläufige Existenzberechtigung zu verleihen. In der That erweisen diese Annahmen sich gerade als zur vollständigen Erklärung der elektromotorischen Wirksamkeit der Gase durchaus geeignet und ausreichend.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1547.

7. Über das Zustandekommen der elektromotorischen Wirksamkeit der Gase.

Die elektromotorische Wirksamkeit der Gase kommt den hier angestellten Überlegungen zufolge dadurch zustande, dass die Gase in den Elektroden löslich und im gelösten Zustande mehr oder weniger weit in Einzelatome dissociiert sind. Diese letzteren sind je nach der grösseren Verwandtschaft des Gases zur positiven oder negativen Elektrizität mit positiv oder negativ elektrischen Elementarteilchen in Verbindung getreten. Der osmotische Druck der so vorgebildeten Ionen des Gases multipliziert mit einer Konstanten, dem elektrolytischen Verteilungskoëffizienten, ergiebt uns alsdann die als Lösungstension bekannte, für die elektromotorische Wirksamkeit des Gases charakteristische Grösse.

Zur Berechnung der elektromotorischen Wirksamkeit eines Gases in ihrer Abhängigkeit vom Gasdruck haben wir demnach folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Ist der Druck des undissociiert im Metall gelösten Bruchteils des Gases nach dem Henry-Daltonschen Gesetze dem Gasdruck proportional:

$$p_u = k_1 p.$$

2. Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt für die Dissociation eines ν-atomigen Gases in seine Atome:

$$p_u = k_2 p_d^{\nu}$$

$$p_d = \sqrt[\nu]{\frac{p_u}{k_2}},$$

p_d ist aber das, was oben mit H bezeichnet wurde, da die Einzelatome des gelösten Gases sofort positive oder negative Elektrons addieren. Die Lösungstension des Gases aber ist:

$$P = \eta . H,$$

wenn η den elektrolytischen Teilungskoëffizienten zwischen Metall und Wasser bezeichnet.

Es wird also:

$$P = \underbrace{\eta . \sqrt[\nu]{\frac{k_1}{k_2}}}_{K} \sqrt[\nu]{p} \qquad (5)$$

$$\underline{\underline{P = K . \sqrt[\nu]{p},}}$$

das heisst, die Lösungstension eines ν-atomigen Gases ist proportional der ν-ten Wurzel aus seinem Druck, genau das Resultat, welches aus

der thermodynamischen Berechnung folgt, und welches auch mit der Erfahrung sich in Übereinstimmung gezeigt hat.

Natürlich ergiebt sich hieraus sofort wieder die Formel für die elektromotorische Kraft einer Gaskonzentrationskette:

$$E = \frac{RT}{n.\nu} \ln \frac{p_1}{p_2}. \qquad (2)$$

Auch die Unabhängigkeit der Lösungstension von der Natur des Elektrodenmetalls, für die es bisher durchaus keine anschauliche Erklärung gab, kommt nunmehr auf einfache Weise zum Ausdruck. Haben wir zwei Metalle, und ist die Konzentration der vorgebildeten Ionen in dem zweiten n-mal grösser als im ersten, so ist Π im zweiten Metall n-mal so gross geworden. Dafür ist aber auch η, der Teilungskoëffizient, seiner Definition gemäss auf den n-ten Teil herabgesunken, es wird also:

$$P = \left(\frac{\eta}{n}\right) \cdot (n\Pi) = \eta\Pi, \qquad (6)$$

das heisst die Natur des für die Gaselektroden verwandten Edelmetalls übt keinen Einfluss auf die Lösungstension des Gases aus und demgemäss auch nicht auf seine elektromotorische Wirksamkeit.

Damit ist also gezeigt, dass die hier entwickelten Anschauungen in der That geeignet sind, den Mechanismus der elektromotorischen Wirksamkeit der Gase vollständig zu erklären. Die Lösungstension eines Gases ist ihrem Wesen nach also der eines Metalles insofern völlig gleich, als in beiden Fällen die Lösungstension aus dem Druck elektrisch geladener Atome resultiert. Die Art der elektromotorischen Wirksamkeit ist also wesentlich dieselbe, als ob die Gase in fester metallisch leitenden Form als Elektroden vorhanden wären. Diese Ähnlichkeit hat schon Buff[1]) völlig erkannt, der sich darüber bei der Groveschen Gaskette folgendermassen ausspricht:

„Durch die Wasserstoffschicht an der negativen Platinplatte, sowie durch die Sauerstoffschicht an der positiven Platinplatte wird dasselbe bewirkt, wie wenn nicht zwei Platinstreifen, sondern ein Streifen fester Wasserstoff und ein Streifen fester Sauerstoff in die Säure wären eingeführt worden."

In ganz analoger Weise äussert sich Nernst über das elektrolytische Verhalten von mit Gasen beladenem Platin. Durch die Erklärung der Gleichartigkeit der Lösungstensionen eines Metalls und eines Gases haben diese Auffassungen eine sichere Begründung erhalten.

[1]) Pogg. Ann. 73, 505.

8. Über den Sättigungsvorgang des Elektrodenmaterials und über den Grad der erreichbaren Übereinstimmung zwischen Gaselektroden gleicher Art.

Schon Schönbein[1]) hat in seinen Arbeiten über die Grovesche Gaskette den einwandfreien Nachweis geliefert, dass die Aufnahme der Gase in das Metall nicht nur aus dem Gasraum, sondern auch aus der Flüssigkeit erfolgt. Auch Jakobi[2]) führt eine schlagende Bestätigung hierfür mit der richtigen Interpretation an; seine Beobachtung wurde alsdann von Poggendorf[3]) eingehend besprochen und bestätigt.

Umgekehrt wird auch von mit Gas gesättigten Elektroden Gas an den Eektrolyten abgegeben, wie von Helmholtz[4]) bestätigt wurde, und daher ist es durchaus notwendig, zur Erzielung konstanter Gaselektroden nicht nur die Elektrode selbst, sondern auch die ganze, dieselbe umgebende Lösung mit Gas gesättigt zu halten. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch, wie Dolezalek[5]) ausführt, zur schnellen Herstellung einer Wasserstoffelektrode das Flüssigkeitsvolum um die Elektrode möglichst klein zu machen. Trotzdem nun die Möglichkeit einer Aufnahme der Gase direkt aus der Flüssigkeit nicht zu bezweifeln ist, so ist dieselbe doch wegen der langsamen Diffusion in Flüssigkeiten gegenüber der Aufnahmegeschwindigkeit aus dem Gasraum jedenfalls nur eine sehr allmähliche. Demgemäss haben auch die verschiedensten Beobachter in neuerer Zeit, Smale[6]), Glaser[7]) und der Verfasser[8]) gefunden, dass es durchaus von Wichtigkeit ist, einen Teil der Elektrode in den Gasraum hineinragen zu lassen, um zu konstanten Elektroden zu gelangen. Die Ursache dieser Erscheinung ist, dass zunächst die Sättigung des im Gase befindlichen Teiles der Elektrode sehr viel schneller vor sich geht, und dass sich dann zwischen den verschieden stark gesättigten Teilen der Elektrodenfläche Lokalströme einstellen, die eine gleichmässige Sättigung der Elektrode herbeizuführen suchen und so gleichsam das Gas gewaltsam von der Oberfläche der Flüssigkeit auch nach unten transportieren.

Den bisherigen Forschern ist es stets schwer gefallen, Gaselektroden unter den gleichen Umständen völlig übereinstimmend zu erhalten.

---

[1]) Pogg. Ann. **56**, 135. 235.
[2]) Pogg. Ann. **70**, 105. [3]) Pogg. Ann. **70**, 201.
[4]) Pogg. Ann. **150**, 483. — Gesammelte Abhandl. **1**, 828.
[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 533.
[6]) Diese Zeitschr. **14**, 577 (1894).
[7]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 355. 373. 424.
[8]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 153.

Smale giebt als Unterschiede bei Wasserstoffelektroden 0·001, bei Sauerstoffelektroden 0·002 Volt an. Ich selbst[1]) habe bei einer anderen Elektrodenanordnung, wo allerdings ein spurenweises Hinzudringen von Luftsauerstoff vielleicht nicht völlig ausgeschlossen war, die Schwankungen für Wasserstoffelektroden trotz der grösseren Kapazität höher angeben müssen, während die Differenzen der Sauerstoffelektroden mit dem Smaleschen Wert von gleicher Grösse waren. Da also doch Differenzen von einigen Tausendsteln eines Volt nicht zu vermeiden waren, habe ich längere Zeit gezweifelt, ob hier überhaupt befriedigende Resultate zu erwarten seien, oder ob unkontrollierbare Umstände die Gaselektroden nur bis zu einem gewissen Grade definiert erscheinen liessen. Eine Antwort auf diese Frage musste vor allen Dingen erbracht werden, ehe die Inangriffnahme der Groveschen Gaskette irgend welchen sicheren Erfolg versprach.

Es zeigte sich aber, dass verschiedene Platinelektroden, sowohl mit Wasserstoff- als auch mit Sauerstoffbeladung unter sonst genau gleichen Bedingungen weitergehend definiert sind, als dies für eine exakte Messung der Groveschen Gaskette erforderlich ist. Es geht dies aus den folgenden Resultaten hervor, welche durch Vergleich der Einzelelektroden an den weiter unten beschriebenen grossen Gaselektroden H_{I} bis H_{IV} und O_{I} bis O_{III} erhalten sind. Jede dieser grossen Elektroden bestand aus einer grösseren Anzahl von 8—11 Einzelelektroden mit je $2 \times (5 \times 6)$ qcm Oberfläche, aus allerdünnster Platinfolie bestehend. Näheres siehe die in Abschnitt 16 folgende Beschreibung.

Diese Elektroden waren im Sommersemester 1899 hergestellt worden und hatten nach der Platinierung [die übrigens nicht bei allen Einzelelektroden erfolgte] und mehrfacher Behandlung mit destilliertem Wasser schliesslich zwei volle Monate (August und September) Zeit gehabt, um, mit einer neuen Wasserfüllung versehen, sich ohne[2]) Kontakt der Einzelelektroden in sich auszugleichen und alle aufgenommenen Stoffe abzugeben. Anfang Oktober wurden dieselben nun nach nochmaliger Behandlung mit destilliertem Wasser mit dem Elektrolyten, verdünnter Schwefelsäure verschiedener Konzentration, beschickt und verweilten mehrere Tage im Vakuum der Quecksilberluftpumpe, ehe ihnen am 23. Oktober die Gase zugeführt wurden. Am 11. November wurde alsdann der erste Vergleich der Einzelelektroden vorgenommen und ergab bei H_{II} bis H_{IV} und O_{II} und O_{III} folgendes Resultat. [H_{I} war infolge

[1]) Inaug.-Dissertation Göttingen 1898.

[2]) Zur Vermeidung von Polarisationsüberlagerungen.

eines Versehens durch Knallgasexplosion vernichtet, und O_I dabei ebenfalls in Unordnung geraten.]

Tabelle 3.

Differenzen der Einzelelektroden am 11. November 1899.
$p = 757{\cdot}5$ mm. $t = 25{\cdot}05°$.

Bezeichnung der grossen Elektroden	H_{II}	H_{III}	H_{IV}	O_{II}	O_{III}
Differenzen der Einzelelektroden in 10^{-5} Volt	+ 6 + 2 0 0 + 10 − 2 + 8 unplat. + 6 unplat.	+ 4 unplat. + 8 + 8 − 4 + 6 + 2 unplat. + 2 0 + 8 unplat.	+ 14 − 2 + 8 + 4 + 6 − 2 + 8 + 2 + 4 + 8	2·8 + 46 − 2 − 26 − 2 − 4 + 82 + 10	+ 8 + 18 + 22 + 16 + 24 + 8 0 0
Grösste Differenzen	12	12	16	108	24
Mittlere Abweichung vom Mittel	4·3	4·7	5·8	22	12

Die Wasserstoffelektroden erweisen sich hiernach wesentlich gleichmässiger, als die Sauerstoffelektroden. Die vorhandenen Differenzen der Einzelelektroden waren aber trotz ihrer fast dreiwöchentlichen Existenz keine dauernd bestehenden, sondern gingen noch stetig, allerdings sehr langsam, herunter. Zwei und einen halben Monat darauf, am 25. Januar, waren die Differenzen auf folgende Beträge gesunken.

Tabelle 4.

Differenzen der Einzelelektroden am 25. Januar 1900.

Bezeichnung der grossen Elektroden	H_{II}	H_{III}	H_{IV}	O_{II}	O_{III}
Differenzen der Einzelelektroden in 10^{-5} Volt	+ 0·4 + 0·4 0·0 0·0 + 1·0 0·0 + 0·4 + 1·2	− 0·4 − 0·6 + 1·4 0·0 + 0·2 + 0·4 0·0 − 0·8 + 0·4	+ 0·4 − 2·2 + 2·6 − 4·2 + 4·4 − 5·4 + 2·0 − 2·8 + 2·4 − 3·4	+ 2·0 + 5·4 + 2·0 − 8·0 + 2·8 + 2 − 10 0	− 2 + 2 − 2·6 + 1·2 − 2·4 − 1·8 0 0
Grössere Differenz	1·2	2·2	9·8	15·4	4·6
Mittlere Abweichung vom Mittel	0·43	0·47	2·98	4·03	1·50

Es zeigt sich aus den Tabellen, dass die Elektroden sich noch wesentlich gebessert haben, die Differenzen der Wasserstoffelektroden

von H_{II} und H_{III} sind etwa auf den zehnten Teil heruntergegangen, während sich H_{IV}, in welche durch ein Versehen etwas Gelatine aus der Leitung zur Normalelektrode gelangt war, sehr viel weniger gebessert hat. Die Abweichungen der Sauerstoffelektroden voneinander sind wesentlich grösser, und die Besserung ist auch eine langsamere, bei O_{II} sind die Differenzen auf etwa $^1/_5$, bei O_{III} auf $^1/_8$ der früheren Werte heruntergegangen. Die Unterschiede gleicher Elektroden in demselben Gefäss gehen aber, wie sich zeigt, schliesslich jedenfalls bis auf Werte von einigen Hunderttausendstel Volt und darunter herab, wodurch also bewiesen ist, dass die Übereinstimmung völlig ausreicht, um eine exakte Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Groveschen Gaskette als durchaus möglich erscheinen zu lassen. Besonders deutlich aber tritt aus den mitgeteilten Resultaten die ausserordentliche Langsamkeit des Vorganges zu Tage, betreffend welcher schon Helmholtz[1]) erwähnt, dass bei Drähten von 0·5 mm Durchmesser mindestens acht Tage nötig sind, um eine annähernd vollständige Sättigung mit Wasserstoff zu erzielen[2]).

Fasst man gemäss der gewonnenen Vorstellungen den Vorgang als eine Diffusionserscheinung auf, so erklärt sich auch die weniger gute Konstanz und Ausgleichsgeschwindigkeit der Sauerstoffelektroden durch die geringe Diffusionsfähigkeit dieses Gases gegenüber dem Wasserstoff. Dieser grosse Unterschied in der Diffusionsgeschwindigkeit tritt besonders auffallend zu Tage, wenn man bedenkt, dass die Sauerstoffelektroden schon vorher zu ca. $^1/_5$ gesättigt waren wegen ihrer dauernden Berührung mit Luft, während der diffundierende Wasserstoff nicht nur sich vom Drucke Null auf Atmosphärendruck zu sättigen brauchte, sondern auch noch den gelösten Sauerstoff beseitigen musste. Die Diffusionsfähigkeit des Sauerstoffs in Platin muss also ausserordentlich viel geringer sein als die des Wasserstoffs; daraus erklärt sich dann auch zum Teil, weshalb die Sauerstoffelektroden eine so sehr viel längere Zeit zur völligen Einstellung gebrauchen. Nachdem die bisherigen Ausführungen die Erklärung der elektromotorischen Wirksamkeit eines Gases gegeben haben, beschliessen wir die ein einzelnes Gas betreffenden Überlegungen

---

[1]) Wied. Ann. **11**, 717. — Ber. der Berl. Akad. (11. März 1880). — Gesammelte Abhandl. **1**, 919.

[2]) Auch Hittorf giebt Beobachtungen an (Diese Zeitschrift **10**, 593. 1892), aus denen besonders die Schwierigkeit hervorgeht, Wasserstoff aus Platin zu entfernen. Ein nur 0·006 mm dickes Platinblech wurde 22 Stunden starken Strömen als Anode ausgesetzt und dann in einer evakuierten Porzellanröhre zum starken Glühen erhitzt. Trotzdem enthält es noch immer Wasserstoff.

und gehen nach einer chronologischen Zusammenstellung der die elektromotorische Wirksamkeit der Gase und die Gasketten betreffenden Litteratur nunmehr zu den zweigasigen Gasketten über.

9. Chronologische Litteraturübersicht über Gasketten und elektromotorische Wirksamkeit der Gase.

Jahreszahl	
1838.	Schönbein, Pogg. Ann. **43**, 89.
	Matteuci, Compt. rend. **7**, 741.
1839.	Grove, Phil. Mag. (3) **14**, 129. — Pogg. Ann. **57** (1842).
	Schönbein, Pogg. Ann. **47**, 101.
1841.	De la Rive, Pogg. Ann. **54**, 378. — Arch. det science phys. et nat. **20**, 262.
1842.	Grove, Phil. Mag. **21**, 417. — Pogg. Ann. **58**, 202 (1843).
	Schönbein, Pogg. Ann. **56**, 135. 235; **57**, 361.
	Buff, Ann. Chem. Pharm. **41**, 136. — Arch. de l'Elect. II, 222.
1843.	Grove, Phil. Transact. 1843.
	Matteuci, Compt. rend. **16**, 846.
	Schönbein, Pogg. Ann. **58**, 361. — Phil. Mag. **22**, 165.
	Peltier, Bibl. univ. **18**, 186.
	Poggendorff, Pogg. Ann. **58**, 207.
	Henrici, Pogg. Ann. **58**, 384.
	De la Rive, Arch. de l'Electricité III, 525.
1844.	Smee, Phil. Mag. (3) **25**, 435.
	Schönbein, Pogg. Ann. **62**, 220.
	Poggendorff, Pogg. Ann. **61**, 598.
	Grove, Phil. Mag. (3) **24**, 286.
1845.	Smee, Pogg. Ann. **65**, 470.
	Grove, Phil. Mag. (3) **27**, 348. — Grove, Phil. Transact. **2**, 359.
1848.	Schönbein, Pogg. Ann. **74.**
	Buff, Pogg. Ann. **73**, 505.
1849.	Beetz, Pogg. Ann. **77**, 493; **78**, 40.
1853.	Betz, Pogg. Ann. **90**, 42.
	Symons, Repert. of the Brit. Assoc. 1853 (2) 56.
	E. Becquerel, Ann. Chim. Phys. (3) **37**, 385.
1855.	Gaugain, Compt. rend. **41**, 1166. — Fortschritte 1855, 438.
1858.	Beetz, Pogg. Ann. **104**, 308.
	Wild, Pogg. Ann. **103**, 360.
1864.	Crova, Mondes **5**, 210.
1867.	Gaugain, Compt. rend. **64**, 364; **65**, 462.
	Beetz, Pogg. Ann. **132**, 456.
1869.	Villari, Cimento (2) 382.
1873.	Macaluso, Ber. der kgl. sächs. Ges. der Wiss. Math. physik. Kl. 1873, 306.
1873.	Helmholtz, Ber. der Berl. Akad. 1873, 587. — Pogg. Ann. **150**, 483. — Gesammelte Abhandl. 1, 823.

Jahreszahl	
1876.	Helmholtz, Ber. der Berl. Akad. 1876, 217. — Pogg. Ann. **159**, 416. — Gesammelte Abhandl. **1**, 835.
1878.	J. Brown, Nature **18**, 12.
	Beetz, Wied. Ann. **5**, 1.
	Morley, Phil. Mag. (5) **5**, 272.
1879.	Peirce, Wied. Ann. **8**, 98.
	Brown, Phil. Mag. (5) **7**, 189.
	Koch, Wied. Ann. **8**, 92.
1880.	Helmholtz, Ber. der Berl. Akad. **11**, III, 1880. — Wied. Ann. **11**, 787. — Gesammelte Abhandl. **1**, 899.
1881.	Schulze-Berge; Wied. Ann. **12**, 293.
	Lippmann, Journ. de Phys. **10**, 202. — Beibl. **5**, 531.
1882.	Krouchkoll, Compt. rend. **45**, 177.
1883.	Kendall, Chem. News **49**, 49. — Beibl. **8**, 525.
	Waitz, Wied. Ann. **20**, 285.
	Stolling und Johnson, Chem. News **48**, 253. 264. — Beibl. **9**, 470.
1884.	Lord Rayleigh, Proc. Cambr. Phil. Soc. **4**, 198. — Beibl. **8**, 395.
	Figuier, Compt. rend. **98**, 1575. — Beibl. **9**, 139.
1885.	Ramsay, Rep. Brit. Assoc. 1885, 965. — Beibl. **12**, 215.
1886.	J. Gubkin, Dissertation Freiburg (Breisgau).
1887.	Brown, Proc. Roy. Soc. **41**, 294. — Beibl. **11**, 261.
1889.	Mond und Langer, Elektrotechn. Zeitschrift **10**, 454. — Beibl. **13**, 959.
	Alder, Wright und C. Thompson, Proc. Royal Society London **46**, 372.
	Warburg, Wied. Ann. **38**, 321. — Beibl. **14**, 52.
	Thoma, Centralbl. f. Elektrotechn. **11**, 131. — Diese Zeitschr. **3**, 69 (1889). — Beibl. **13**, 529.
1890.	Arons, Wied. Ann. **41**, 473.
1891.	Koch, Wied. Ann. **42**, 77.
	Markowski, Wied. Ann. **44**, 457.
1893.	Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^1, 898.
1894.	Neumann, Diese Zeitschr. **14**, 193.
	Smale, Diese Zeitschr. **14**, 577.
1895.	Smale, Diese Zeitschr. **16**, 562.
1896.	Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre 688 ff.; 1068.
1897.	Danneel, Inaug.-Dissertation Göttingen.
	Borchers, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 42.
1898.	Dolezalek, Diese Zeitschr. **26**, 321 und Inaug.-Dissert. Göttingen.
	Glaser, Zeitschrift f. Elektrochemie **4**, 355. 373. 424 und Inaug.-Dissert. Göttingen.
	Bose, Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 153 und Inaug.-Diss. Göttingen.
1899.	Dolezalek, Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 533.
	Bodländer, Sammlung chemisch-technischer Vorträge **3**, 385.
	Hopfner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 419.

10. Resultate Smales.

Ehe ich näher auf die Theorie der zweigasigen Gaselemente eingehen kann, muss ich zuerst die Resultate, welche Smale bei seinen „Studien über Gasketten“ [1]) für die Wasserstoff-Sauerstoffkette erhalten hat, einer Besprechung unterziehen. Smale hat es unternommen, die von Ostwald [2]) zuerst entwickelte Theorie der Gasketten einer eingehenden Prüfung zu unterziehen, da das vorhandene Beobachtungsmaterial bisher nicht geeignet dazu war. Die Theorie erfordert nun:

1. Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Natur der Elektroden, falls dieselben nur unangreifbar sind.

2. Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Natur des Elektrolyten und von dessen Konzentration.

Die Spannung der Groveschen Gaskette musste daher in Säuren, Basen und Salzlösungen die gleiche sein. [Dies gilt nur für Lösungen, in denen bei der Elektrolyse Wasserzersetzung stattfindet.] Die Unabhängigkeit von der Konzentration gilt nur für so verdünnte Lösungen, dass deren Wasserdampfspannung nicht merklich von der des reinen Wassers verschieden ist.

Smales Messungen der Wasserstoff-Sauerstoffkette zeigen nun aber deutlich, dass die Übereinstimmung der bei verschiedenen Elektrolyten erhaltenen Werte nur eine ziemlich hohe ist.

Zunächst finden sich Fälle, in denen überhaupt der Stromlieferungsprozess durch Gegenwart eines Depolarisators, also infolge falscher Wahl des Elektrolyten zu einem ganz anderen geworden ist. Hierher gehören, wie Smale selbst bemerkt, von Säuren mit Sicherheit Jod- und Bromwasserstoffsäure, auch Chlorwasserstoffsäure mit Ausnahme der allergrössten Verdünnungen, jedenfalls auch Essigsäure, ebenso sind die niedrigen Werte beim Ammoniak auf Nebenreaktionen zurückzuführen. Was die Anwendung von Neutralsalzlösungen betrifft, so liefert dieselbe wegen der bei Stromentziehung sehr schnell sich einstellenden Säure-Alkali-Polarisation leicht zu kleine Werte und ist daher für eine genaue Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Gaskette unter allen Umständen zu verwerfen. Es bleiben daher bei Smales Messungen von einwandsfreien Substanzen nur noch unter den Säuren Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trichloressigsäure, für deren Ionen erst Zersetzungspunkte [3]) in Betracht kommen, die höher liegen, als die für Abschei-

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 577 (1894).

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, 1.

[3]) Bose, Inaug.-Diss. Göttingen und Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 153 (1898).

dung des Sauerstoffs als OH'-Ion erforderliche Spannung, unter den Basen Natronlauge und Kalilauge aus demselben Grunde, d. h. wegen höherer Zersetzungsspannung ihres Kations[1]).

Für die Säuren hat nun Smale gut übereinstimmende Mittelwerte gefunden, und zwar für:

Schwefelsäure	1·073 Volt
Phosphorsäure	1·072
Chloressigsäure	1·071.

Dagegen findet er für die beiden Basen erheblich höhere Werte:

Natronlauge	1·087 Volt
Kalilauge	1·094.

Die Übereinstimmung der einzelnen Messungen unter sich zeigt, dass diese Differenzen von $1^1/_2 - 2\,\%$ nicht auf einfache Versuchsfehler zurückzuführen sind. Der Beweis der Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Natur des Elektrolyten ist also jedenfalls nicht völlig erbracht. Smale will zwar die beobachteten Unterschiede durch Verunreinigungen erklären, da seine Natronlauge reiner gewesen sei, als die Kalilauge, und demgemäss auch einen mit den Säuren besser übereinstimmenden Wert ergeben habe. Er hält also die niedrigeren Werte für richtiger. Abgesehen davon, dass Verunreinigungen, welche die elektromotorische Kraft in solcher Weise beeinflussen, schon in ziemlich beträchtlicher Menge hätten vorhanden sein müssen, und da ausserdem wohl nur die Spannung durch Depolarisierung herabsetzende Verunreinigungen denkbar sind, erscheint es mir namentlich wegen der guten Übereinstimmung der Säuren unter sich gegenüber den Differenzen gegen die Basen unberechtigt, ohne genauere Prüfung die Annahme der Gleichheit der wahren Werte der sauren und alkalischen Gasketten zu machen. Dieser Punkt veranlasste mich einerseits zu genaueren theoretischen Überlegungen über die Gasketten; andererseits aber liess dieser Thatbestand sowohl, wie die bisherigen Erfahrungen und Überlegungen über die Natur und Wirkungsweise der Gaselektroden eine genauere Untersuchung der Groveschen Gaskette möglich und wünschenswert erscheinen.

Die Resultate Smales hatten mich, wie schon in der Einleitung erwähnt, zu der Überzeugung gebracht, dass höchstwahrscheinlich bei allen Messungen über Gasketten bisher der Endzustand niemals völlig erreicht worden sei, sondern die verschiedenen Beobachter demselben nur mehr oder weniger nahe gekommen seien. Alle zur Zeit angegebenen

[1]) Glaser, Inaug.-Dissert. Göttingen und Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 355. 373. 424 (1898).

Werte wären demnach zu niedrig. Dass eine solche Annahme keineswegs unbegründet war, haben die Messungen über die Ausgleichsgeschwindigkeit verschiedener Elektroden gezeigt, aus denen hervorgeht, dass selbst bei ausserordentlich dünnem Platin (0·0025 mm) vorhandene Differenzen monatelang immer noch abnehmen. Viele andere Beobachtungen stimmen damit ja auch überein und lassen die Annahme wahrscheinlich erscheinen.

Der Umstand, dass die von Smale und auch von Glaser bestimmten Werte von elektromotorischer Kraft und Temperaturkoëffizient gut mit der Gleichung:

$$E - Q = T\frac{dE}{dT}$$

übereinstimmen, ist keineswegs als ein Beweis für ein Erreichen des Endzustandes zu erachten, denn diese Gleichung muss, falls die Wasserstoff-Sauerstoffkette überhaupt reversibel arbeitet, für jeden Zustand, gleichviel welchem Druck derselbe entspricht, erfüllt sein, es ist also durchaus nicht unbedingt notwendig, dass die Elektroden thatsächlich den dem angewandten Gasdruck entsprechenden Endzustand wirklich erreicht zu haben brauchten.

In der That habe ich zeigen können, dass meine Vermutung berechtigt war, denn bei meinen Messungen wurden die höchsten bisher gefundenen Werte nicht unerheblich überschritten[1]). Die zwischen Säuren und Alkalien gefundenen Differenzen sind also nicht als thatsächlich vorhanden aufzufassen, sondern verdanken vielleicht nur einer verschiedenen Einstellungsgeschwindigkeit der Gaselektroden in den verschiedenen Lösungen ihren Ursprung.

11. Theorie der Gasketten mit zwei Gasen.

Da die Theorie der zweigasigen Gasketten wesentlich davon abhängt, ob die sich bildende Verbindung in dem Elektrolyten als Lösungsmittel oder als gelöster Stoff fungiert, so müssen wir auch hier, ähnlich wie bei den Gaskonzentrationsketten eine Teilung vornehmen.

Beispiele für die beiden Arten von Gaselementen sind:

a. Für die erste Art die Grovesche Gaskette nach dem Schema:

$$Pt \parallel H_2 \mid \text{wässerige Lösung} \mid O_2 \parallel Pt$$
$$- \longrightarrow +$$

Stromliefernder Vorgang ist die Bildung des Lösungsmittels H_2O.

[1]) Auch Messungen von Crotogino (Zeitschrift für anorg. Chemie **24**, 225) sprechen dafür, dass der wahre Wert der Groveschen Gaskette höher liegt als angenommen.

b. Für die zweite Art die Chlorknallgaskette nach dem Schema:

$$Pt \parallel H_2 \mid \text{Lösung von } HCl \text{ z. B. im Wasser} \mid Cl_2 \parallel Pt$$
$$- \longrightarrow +$$

Stromliefernder Vorgang ist die Bildung des gelösten Stoffes HCl.

Wir betrachten hier zunächst nur die Theorie der zweigasigen Gasketten, in denen das Lösungsmittel des Elektrolyten gebildet wird. Als Schema legen wir uns ein Element zu Grunde:

$$\begin{array}{ccccc} & n_A & & n & & n_B & \\ Pt & \parallel A_\nu & \mid \text{Elektrolyt mit Lösungsmittel} & \mid & B_\mu & \parallel & Pt \\ & & A_\alpha B_\beta & & & & \\ & p & \pi & & p & & \end{array}$$

Die beiden Gase A und B bestehen aus ν- und μ-atomigen Molekeln und gehen pro Atom mit n_A- und n_B-Ladungen in Lösung; $n = \alpha n_A = \beta n_B$-Äquivalente der Gase bilden eine Molekel $A_\alpha B_\beta$.

Der Druck der Gase ist an beiden Elektroden derselbe, nämlich p, und der Dampfdruck des Lösungsmittels über dem Elektrolyten ist π.

Dann ergiebt sich als Änderung der freien Energie, wenn sich der chemische Prozess über ein g-Äquivalent abspielt:

$$F = \frac{F_0}{n} + \frac{RT}{\nu n_A} \ln \frac{p}{p_0} + \frac{RT}{\mu n_B} \ln \frac{p}{p_0} + \frac{RT}{n} \ln \frac{\pi_0}{\pi}. \qquad (7)$$

Darin ist F_0 die freie Bildungsenergie oder die maximale Arbeit bei der Bildung einer g-Molekel der reinen[1]) Verbindung $A_\alpha B_\beta$ von der Dampfspannung π_0 aus den Gasen vom Normaldruck p_0 bei der Temperatur der Gaskette. Diese freie Bildungsenergie ist nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie bei gegebener Temperatur eine Konstante. Die beiden auf $\frac{F_0}{n}$ folgenden Ausdrücke obiger Formel sind die Ausdehnungsarbeiten, welche die Gase A_ν und B_μ leisten können, wenn sich ein g-Äquivalent derselben isotherm und reversibel vom Druck p in der Gaskette auf den Normaldruck p_0 ausdehnt. Der letzte Ausdruck stellt die maximale Arbeit dar, welche gewonnen wird, wenn man den entstehenden Körper $A_\alpha B_\beta$ aus dem Elektrolyten des Gaselements mit dem Dampfdruck π isotherm und reversibel bei der Temperatur T in den Normalzustand mit dem Dampfdruck π_0 über-

[1]) Zwar wird aus den gasförmigen Komponenten stets nur die reine Verbindung gebildet, doch soll hiermit an obiger Stelle nur ausgedrückt sein, dass nicht noch der mit Dampfspannungserniedrigung verbundene Eintritt der Verbindung in irgend eine Lösung stattfindet.

führt. Auf galvanischem Wege bestimmt sich die maximale Arbeit zu:

$$F = 96540 . E.$$

Um also E in Volt zu erhalten, müssen wir auf elektrische Einheiten umrechnen, in denen:

$$R = \frac{22{\cdot}42 . 1000 . 76 . 13{\cdot}596 . 980{\cdot}6}{96540 . {}^{1}/_{10} . 273},$$

oder:

$$R = 0{\cdot}862 . 10^{-4} \tag{8}$$

wird. Wenn wir nun noch das umgerechnete $\frac{F_0}{n . 96540}$ mit E_0 bezeichnen, erhalten wir:

$$E = E_0 + 0{\cdot}862 . 10^{-4} T \left\{ \left(\frac{1}{\nu n_A} + \frac{1}{\mu . n_B} \right) \ln \frac{p}{p_0} + \frac{1}{n} \ln \frac{\pi_0}{\pi} \right\} \text{Volt.} \tag{9}$$

Darin bezeichnet E_0 die elektromotorische Kraft desjenigen Gaselements, in welchem sich bei der Temperatur T aus Gasen vom Druck p_0 reines Lösungsmittel $A_\alpha B_\beta$, d. h. solches mit dem Dampfdruck π_0 bildet.

Da E_0 von p unabhängig ist, wird der Gasdruckkoëffizient der Gaskette:

$$\left(\frac{\partial . E}{\partial . p} \right)_{T, \pi} = 0{\cdot}862 . 10^{-4} T \left\{ \frac{1}{\nu n_A} + \frac{1}{\mu n_B} \right\} \frac{1}{p} \text{ Volt.} \tag{10}$$

Ebenso wird der Dampfdruckkoëffizient des Elements:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \pi} \right)_{T, p} = - 0{\cdot}862 . 10^{-4} \frac{1}{n \pi} . \tag{11}$$

In diesen Formeln 7—11 haben wir alles, was uns der erste Hauptsatz der Thermodynamik über die zweigasigen Gasketten mit Bildung des Lösungsmittels auszusagen vermag. Da in der Gleichung von der Natur des im Lösungsmittel gelösten Elektrolyten nichts enthalten ist, (ausser der von dessen Konzentration abhängigen Dampfspannung des Lösungsmittels, deren Änderung bei verdünnten Lösungen nur ein Korrektionsglied bedingt), und da es demnach möglich ist, beliebig viele verschiedene passende Lösungen herzustellen, so sehen wir, dass die elektromotorische Kraft derjenigen Gasketten, in denen Bildung des Lösungsmittels stattfindet, jedenfalls sehr weitgehend unabhängig sein muss von der Natur des gelösten Stoffes.

Hat man dagegen eine Substanz in Lösung, von welcher irgend ein Teil bei Umkehrung der Stromrichtung, d. h. beim Hineinschicken von Strom in das Element (Laden) an einer Elektrode leichter abgeschieden wird, als das daselbst vorhandene Gas, eine Substanz, deren Zersetzungspunkt also niedriger liegt, als derjenige der das Element bildenden Gase, dann können wir natürlicherweise keine Unabhängigkeit des Ele-

ments von der Natur des gelösten Körpers mehr erwarten, da alsdann die Voraussetzung der Theorie, die Reversibilität des Vorganges, hinfällig geworden ist.

Über die Grösse E_0, welche, wie oben gezeigt, die elektromotorische Kraft eines Elements:

$$\begin{array}{ccc} p_0 & = \text{Normaldruck} & = p_0 \\ Pt \parallel A_\nu \mid \text{reines Lösungsmittel } A_\alpha B_\beta \mid B_\mu & \parallel & Pt \end{array}$$

darstellt, in dem reines Lösungsmittel, d. h. solches von dem natürlichen Dampfdruck π_0 aus Gasen von Normaldruck gebildet wird, lehrt uns die Thermodynamik nichts weiter, als dass diese Grösse bei gegebener Temperatur eine Konstante ist.

Ziehen wir nun die von Nernst aufgestellte osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung, die Ostwald zum erstenmal auf Gaselemente angewandt hat, zur Berechnung der elektromotorischen Kraft heran, so können wir nach dieser die untersuchte Gaskette auf mehrerlei Art betrachten, ohne zu verschiedenen Resultaten zu gelangen.

Erstens kann man beide Gase als gleichberechtigt ansehen und beide an der Ionenbildung und elektromotorischen Wirksamkeit teilnehmen lassen. Diesen Fall wollen wir zunächst betrachten. Bilden sich aus den Gasen A_ν und B_μ mit den Lösungstensionen P_A und P_B die Ionen A mit n_A Ladungen und B mit n_B Ladungen, und sind die osmotischen Drucke derselben p_A und p_B, so folgt aus der Nernstschen Theorie:

$$\left.\begin{aligned} E &= \frac{RT}{nA}\ln\frac{P_A}{p_A} + \frac{RT}{n_B}\ln\frac{P_B}{p_B} \\ &= RT\ln\sqrt[n_A]{\frac{P_A}{p_A}}\cdot\sqrt[n_B]{\frac{P_B}{p_B}} \\ &= \frac{RT}{n_A n_B}\ln\frac{{P_A}^{n_B}\cdot {P_B}^{n_A}}{{p_A}^{n_B}\cdot {p_B}^{n_A}}. \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

Bei gegebener Temperatur sind die Lösungstensionen P_A und P_B Konstanten, und zwischen den Werten von p_A und p_B muss nach dem Massenwirkungsgesetz bei verdünnten Lösungen stets die Beziehung bestehen:

$${p_A}^{n_B}\cdot {p_B}^{n_A} = K.c, \qquad (13)$$

wobei K die Dissociationskonstante des Lösungsmittel, und c seine Konzentration bedeutet. Diese letztere ist aber in verdünnten Lösungen gleichfalls als konstant zu betrachten, und so ergiebt sich auch hier wie aus der Thermodynamik die Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Natur der Lösung.

Zweitens kann man mit Bodländer[1]) nur eins der beiden Gase als direkt elektromotorisch wirksam ansehen und das andere lediglich als einen Depolarisator auffassen, welcher an der zweiten Elektrode mit Hilfe der katalytischen Wirkung des Platins eine andere Konzentration des ersten Gases konstant aufrecht erhält, dann fällt die Berechnung der Gaskette unter die Rubrik der eingasigen Gasketten, und man kann auch hier in ganz ähnlicher einfacher Weise ebenfalls die Einflusslosigkeit der Lösung auf die elektromotorische Kraft zeigen.

Über die Abhängigkeit der Spannung eines Gaselements vom Druck ergiebt die Nernstsche Theorie nichts, da dieselbe keinerlei Aussagen über die Abhängigkeit der Lösungstension vom Druck der Gase macht. Mit Hilfe der oben entwickelten speziellen Vorstellungen über die elektromotorische Wirksamkeit der Gase aber können wir sogleich den Druckkoëffizienten der Gasketten bestimmen. Nach Gleichung (5) ist nämlich:

$$P_A = k \sqrt[\nu]{p},$$

und:

$$P_B = k' \sqrt[\mu]{p}.$$

Setzen wir dies nun in die umgeformte Gleichung (12) ein.

$$E = RT\,(\ln \sqrt[n_A]{P_A} \cdot \sqrt[n_B]{P_B} - \ln \sqrt[n_A]{p_A} \cdot \sqrt[n_B]{p_B}), \tag{12a}$$

so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} E &= RT \ln \sqrt[n_A]{k \sqrt[\nu]{p}} \cdot \sqrt[n_B]{k' \sqrt[\mu]{p}} - \text{Konst.} \\ &= RT\left(\frac{1}{\nu \cdot n_A} + \frac{1}{\mu n_B}\right) \ln p + (\underbrace{RT \ln \sqrt[n_A]{k} \sqrt[n_B]{k'} - \text{Konst.}}_{\text{konst.} = E_0'}) \\ E &= E_0' + RT \left\{\frac{1}{\nu \cdot n_A} + \frac{1}{\mu n_B}\right\} \ln p \end{aligned}\right\} \tag{9a}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = RT \left\{\frac{1}{\nu n_A} + \frac{1}{\mu n_B}\right\} \frac{1}{p}. \tag{10a}$$

Durch Einsetzen des Zahlenwertes des konstanten R kommen wir direkt zu den oben thermodynamisch abgeleiteten Formeln (9)[2]) und (10), so

[1]) Langsame Verbrennung. Sammlung chemisch-technischer Vorträge **3**, 385.

[2]) In Gleichung 9a fehlt noch der Einfluss der Dampfspannung, doch auch dieser lässt sich aus der Nernstschen Theorie sofort erhalten, wenn man die Änderung der aktiven Masse des Lösungsmittels, die durch die Dampfspannungsänderung gegeben ist, in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes einführt:

dass sich die entwickelten Anschauungen mit der Thermodynamik in Einklang befinden.

Übertragen wir nun die allgemeinen Gleichungen auf den speziellen Fall der Groveschen Gaskette, das Wasserstoff — Sauerstoffelement:

$$Pt \parallel H_2 \mid \text{wässerige Lösung mit Dampfdruck } \pi \mid O_2 \parallel Pt$$

$$-\ p \longrightarrow p\ +,$$

so müssen wir setzen:

$$n_A = 1,\ n_B = 2,\ n = 2,$$
$$\nu = 2,\quad \mu = 2.$$

Wir erhalten alsdann:

$$F = \frac{F_0}{2} + \frac{RT}{2} \ln \frac{p}{p_0} + \frac{RT}{p_0} + \frac{RT}{2} \ln \frac{\pi_0}{\pi}, \tag{7'}$$

$$E = E_0 + 0{\cdot}862.10^{-4}\, T \left\{ {}^3/_4 \ln \frac{p}{p_0} + {}^1/_2 \ln \frac{\pi_0}{\pi} \right\} \text{Volt}, \tag{9'}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T,\,\pi} = 0{\cdot}862.10^{-4}.\,{}^3/_4 \frac{T}{p} = 0{\cdot}647.10^{-4} \frac{T}{p} \text{ Volt}, \tag{10'}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T,\,p} = 0{\cdot}431.10 \frac{T}{\pi}, \tag{11'}$$

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{A^2}.P_0}{p_{A_2}.p_0}, \tag{12'}$$

$$p_H{}^2.p_O = K.c_{H_2O}. \tag{13'}$$

$$E = E_0' + {}^3/_4\, RT \ln p, \tag{9a'}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = {}^3/_4\, R \frac{T}{p}. \tag{10a'}$$

$$p_A^{n_B} \cdot p_B^{n_A} = K c' = K c \cdot \frac{c'}{c},$$

$$E_0' = \underbrace{RT \ln \sqrt[n_A]{k} \cdot \sqrt[n_B]{k'} - RT \ln K c}_{E_0} - RT \ln \frac{c'}{c}.$$

Nun ist aber:

$$\frac{c'}{c} = \sqrt[n]{\frac{\pi_0 - \pi}{\pi_0}},$$

$$\ln \frac{c'}{c} = -\frac{1}{n} \ln \frac{\pi_0}{\pi}.$$

Folglich:

$$E_0' = E_0 + \frac{1}{n} RT \ln \frac{\pi_0}{\pi}.$$

Die Identität der aus der Nernstschen Theorie folgenden Resultate mit denen der reinen Thermodynamik ist also völlig hergestellt.

Nachdem wir so die Gleichungen für das Groveschе Gaselement aus der allgemeinen Theorie erhalten haben, wenden wir uns auch weiterhin nur dem speziellen Studium dieses Elements zu, für welches zunächst die Betrachtung der Überführungserscheinungen und die Prüfung der Reversibilität erfolgen soll. Erstere werden uns in der That eine Verschiedenheit des Vorganges in der sauren, neutralen oder alkalischen Knallgaskette ergeben. Die sichere Begründung der Reversibilität aber ist notwendig, weil auf ihr alle die Gasketten betreffenden theoretischen Entwickelungen fussen.

12. Die Überführungserscheinungen in der Groveschen Gaskette.

Die soeben für die elektromotorische Kraft der Wasserstoff- Sauerstoffkette erhaltenen Gleichungen ergeben keinerlei Anhaltspunkte für eine eventuelle Verschiedenheit dieser Kette, je nachdem dieselbe einen sauren, neutralen oder alkalischen Elektrolyten enthält. Beim Suchen nach der Möglichkeit eines solchen Unterschiedes, der vielleicht zur Erklärung der von Smale gefundenen Differenzen dienen könnte, fiel mein Augenmerk auf die Überführungserscheinungen in der Gaskette, und hier zeigt sich denn, dass in der That zwischen sauren und alkalischen Wasserstoff — Sauerstoffelementen trotz der scheinbar völligen Gleichheit des Vorganges der Wasserstoffbildung ein allerdings sehr kleiner, aber doch bemerkenswerter und prinzipieller Unterschied besteht.

Betrachten wir dazu in Gegenüberstellung die Überführungserscheinungen in einer sauren und einer alkalischen Gaskette:

Säureelement:	Alkalielement:
$Pt \mid H_2 \mid (\overset{+}{H} + \overset{+}{Ac}) \mid O_2 \parallel Pt$ (aq)	$Pt \mid H_2 \mid (\overset{+}{Me} + \overset{-}{OH}) \mid O_2 \parallel Pt$ (aq)
$- \longrightarrow +$	$- \longrightarrow +$

Entziehen wir beiden Elementen die gleiche Elektrizitätsmenge von 2×96540 Coulombs (Bildung von einem Grammmolekül Wasser), so finden dabei folgende Überführungen statt; wenn wir mit n und $1-n$ die Hittorfschen Überführungszahlen für Anion und Kation bezeichnen.

Es wandert mit dem Strome:

Säureelement:	Alkalielement:
$2.n\overset{+}{H} \rightarrow$	$2n'\overset{+}{Me} \rightarrow$

gegen den Strom:

$\leftarrow 2(1-n)\overset{-}{Ac}$	$\leftarrow 2(1-n')\overset{-}{OH}.$

Es bleiben also an den Elektroden zurück:

Kathode	Anode	Kathode	Anode
$2n\bar{A}c$	$2(1-n)\overset{+}{H}$	$2n'\bar{O}H$	$2(1-n')\overset{+}{M}e.$

Mit dem hier Zugewanderten ergiebt dies grade:

$2\bar{A}c$	$2\overset{+}{H}$	$2\bar{O}H$	$2\overset{+}{M}e.$

Nun sind an den Elektroden zur Stromerzeugung verschwunden und in den Ionenzustand übergegangen:

$2H$	$1O$	$2H$	$1O.$

Durch Vereinigung dieser Stoffe haben sich gebildet:

$2(\overset{+}{H}+\bar{A}c)$	$1H_2O$	$2H_2O$	$1Me_2O(+H_2O)$ $=2(\overset{+}{M}e+\bar{O}H).$

Wir sehen hieraus, dass sich zwischen den beiden Gaselementen ein Unterschied in dem Ort der Wasserbildung zeigt.

Im sauren Gaselement findet die Wasserbildung an der Sauerstoffelektrode statt, im alkalischen dagegen an der Wasserstoffelektrode. Ausserdem findet im alkalischen Gaselement noch gleichzeitig eine Wasserüberführung statt, weil nicht Ionen $\bar{O}$, sondern statt dessen solche $\bar{O}H$ wandern, von denen je zwei zusammen also noch eine Molekel Wasser mit sich transportieren:

$$2\bar{O}H = \bar{O} + H_2O.$$

Es hat sich somit ein thatsächlicher Unterschied in dem Wesen einer sauren und einer alkalischen Gaskette herausgestellt, der übrigens von der Art der Säure oder des Alkalis völlig unabhängig ist, da die charakteristische Überführungszahl herausfällt. Trotz dieser Unterschiede aber muss die Vermutung, dass durch ihn die Differenzen in den von Smale gefundenen elektromotorischen Kräften verursacht sein könnten, gänzlich fallen gelassen werden, denn ein Unterschied in den Änderungen der freien Energie wird nur dadurch bedingt, dass die Wasserbildung einmal in einer mit Wasserstoff, das andere Mal in einer mit Sauerstoff gesättigten Lösung stattfindet, die wegen der ungleichen Löslichkeit der beiden Gase natürlich auch einen Dampfspannungsunterschied aufweisen müssten. Dieser Unterschied ist aber wegen der geringen Löslichkeit der Gase (die bei Atmosphärendruck und 0° gesättigte wässerige Lösung von Sauerstoff in Wasser ist noch nicht $^1/_{400}$-norm., die von Wasserstoff noch nicht $^1/_{1000}$-norm.) ein so geringer, dass er nur äusserst kleine Differenzen bedingen kann, keinesfalls aber die bis 0·02 Volt betragenden Differenzen bei Smale zu erklären vermag.

Für 0° berechnet, ergiebt sich z. B. die Verschiedenheit der elektromotorischen Kräfte zu $0{\cdot}7.10^{-7}$ Volt, das heisst ein Unterschied, der so klein ist, dass er selbst bei einem Normalelemente noch völlig belanglos sein würde.

Bemerkenswert ist hier vielleicht noch der Übergang der Wasserbildung von einer Elektrode zur anderen, wenn man von Säure zu Alkali durch reines Wasser übergeht. Je verdünnter die Säure wird, desto mehr tritt die gleichzeitige Leitung durch die Ionen des Wassers hervor, im völlig reinen Wasser sind diese allein massgebend, und dann findet die Wasserbildung an beiden Elektroden, und zwar im Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{OH}$ statt, wird die Lösung nun alkalisch, so konzentriert sich die Wasserbildung wieder auf eine Elektrode.

In Neutralsalzlösungen, bei welchen die Ionen des Wassers für die Leitung keine Rolle spielen, findet die Wasserbildung an den Elektroden im Verhältnis der Überführungszahlen statt.

13. Über die Reversibilität der Groveschen Gaskette.

Als bester Beweis für den reversibeln Verlauf eines Vorganges ist wohl die Gültigkeit der Gleichung:

$$F - U = T \cdot \frac{dF}{dT}$$

anzusehen, wonach die Differenz der Änderungen von freier Energie und Gesamtenergie gleich dem mit der absoluten Temperatur multiplizierten Temperaturkoëffizienten der freien Energie ist.

Haben wir z. B. einen chemischen Vorgang, wie die Wasserbildung in der Groveschen Gaskette, und betrachten wir die Umsetzung von einem g-Äquivalent, so ist $F = 96540.E$ Voltcoulomb die maximale Arbeit, welche bei dem Vorgang zu gewinnen ist, und U, die Änderung der Gesamtenergie, ist die auf die gleiche Substanzmenge berechnete Reaktionswärme bei der Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser; wir können also als Bedingung für die Reversibilität der Gaskette ohne Rücksicht auf das Masssystem schreiben:

$$E - Q = T \frac{dE}{dT}.$$

Diese Gleichung ist zuerst von Smale geprüft und bestätigt gefunden worden, und Glasers Bestimmungen von E und $\frac{dE}{dT}$ stimmen mit den Smaleschen Werten gut überein.

Diese Messungen können nun aber wohl kaum schon als ein strenger Beweis der Reversibilität der Groveschen Gaskette angesehen werden, denn die Bestimmung des Temperaturkoëffizienten für die Anwendung dieser Gleichung hat nur dann Wert, wenn sich die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen elektromotorischen Kräfte der Gaskette auf denselben Zustand des Elements beziehen, speziell also auf den Endzustand, der aber, wie schon oben auseinandergesetzt, bisher wohl kaum jemals erreicht worden ist. Da wir aber über die Vergleichbarkeit der Zustände eines Gaselements keinerlei Anhaltspunkte haben, so erscheint mir vorläufig die genaue Prüfung der Reversibilität des Elements mit Hilfe der obigen Gleichung noch nicht ausführbar, sondern an die exakte Messung der Gaskette selbst gebunden zu sein. Ausserdem aber zeigen auch die Werte von E bei Smale derartige Differenzen, dass schon dadurch eine beträchtliche Ungenauigkeit in die Prüfung der Reversibilität hineinkommt. Einen sicheren Beweis aber bedurfte die Reversibilität der Groveschen Gaskette, da dieselbe überhaupt in Frage gezogen werden konnte, insbesondere auf Grund der Arbeiten von Richarz und Lonnes[1]), welche die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd bei Spannungen von etwas mehr als 1 Daniell an, also sehr nahe der elektromotorischen Kraft der Gaskette, nachgewiesen haben[2]).

Aus diesen Gründen erschien es mir, zumal auf der Annahme eines umkehrbaren Vorganges die ganze Theorie der Gaskette beruht, von grösster Wichtigkeit, zunächst noch auf einem anderen, rein experimentellen Wege eine möglichst exakte Prüfung der Reversibilität der Wasserstoff-Sauerstoffkette auszuführen, die von der obigen Gleichung und überhaupt von der Kenntnis des Absolutwertes der elektromotorischen Kraft des Elements völlig unabhängig ist. Hierzu diente folgende Überlegung. Ist die Wasserbildung in der Groveschen Gaskette reversibel, so muss sich auch die Reaktion umkehren lassen, ohne dass eine nachweisbare Änderung der elektromotorischen Kraft eintritt. Das Element muss sich also beim Laden und Entladen mit gleichen Kräften durchaus gleich verhalten.

Diese Prüfung liess sich nun mit meinen sehr grossen Elektroden[3]) mit grosser Genauigkeit ausführen, und ich gebe die Versuche daher

---

[1]) Diese Zeitschr. **20**, 18 (1896).

[2]) Vergl. hierzu Haber: Wasserstoffsuperoxyd, Autoxydation und Gaskette. Diese Zeitschr. **1**, 419 (1887).

[3]) Die eingetauchte, grösstenteils platinierte Platinfläche jeder Elektrode betrug mehrere Hundert Quadratzentimeter.

eingehend wieder, da mir deren Resultat als Basis für die theoretische Behandlung von prinzipieller Bedeutung zu sein scheint.

Ich benutzte also meine Gasketten nach beiden Seiten hin mit annähernd gleichen Kräften, d. h. ich entzog ihnen einmal Strom und schickte ein andermal Strom in sie hinein und bestimmte die sehr kleinen Stromstärken und die treibenden Kräfte.

Da die Ketten wegen ihrer Grösse und der möglichst geringen Beanspruchung nicht merklich polarisiert werden konnten, mussten die treibenden elektromotorischen Kräfte (d. h. die Differenz von Spannungen des Elements und gegengeschalteter Kraft) und die Stromstärke i einander proportional sein, in einem e-i-Koordinatensystem musste die Abhängigkeit beider sich also durch eine den Nullpunkt passierende Gerade darstellen lassen. War nun die Gaskette reversibel, so mussten beide Gerade, sowohl die, welche positiven, als die, welche negativen Kräften entsprach, durch den Nullpunkt gehen, und beide ausserdem die gleiche Richtungskonstante haben, also in ihren Verlängerungen aufeinanderfallen.

Drückt man die Beobachtungen durch lineare Gleichungen aus, so müssten die für entgegengesetzte Kräfte extrapolierten Werte auch ziemlich genau die betreffenden Beobachtungen darstellen und eine gemeinsame Gleichung beide Beobachtungsreihen gut in sich aufnehmen. Der Abstand der Schnittpunkte der beiden Geraden mit der e-Axe ergiebt den etwaigen Unterschied der elektromotorischen Kraft bei positiven und negativen Kräften.

Dieser Probe gegenüber, die bis zu Kräften $\pm 0{\cdot}04$ Volt und mehr ausgedehnt wurde, hat die Grovesche Gaskette aufs beste bestanden, wie aus folgenden Tabellen 5 und 6 hervorgeht.

Aus der Tabelle lässt sich Folgendes entnehmen. Die drei nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmten Gleichungen für positive oder negative oder für beide Kräfte zusammen, stimmen gut miteinander überein. Es gilt:

für positive Kräfte: $i = -0{\cdot}09 + 462\,e$
„ negative „ : $i = +0{\cdot}01 + 454\,e$
„ beide „ : $i = +0{\cdot}028 + 455\,e$.

Die grösste Differenz der Richtungskonstanten beträgt also weniger als 2 %. Werden die Beobachtungen nacheinander durch die eigene, entgegengesetzte oder gemeinsame Formel dargestellt, so ist der durchschnittliche Fehler:

Eigene Formel: $\delta = 0{\cdot}067$
Andere „ : $\delta = 0{\cdot}162$
Gemeinsame Formel: $\delta = 0{\cdot}066$.

Tabelle 5. Reversibilitätsbestimmung der Gaskette. Element $O_{gII} - H_{gII}$.

Tabelle 5. Reversibilitätsbestimmung der Gaskette. Element $O_{2\,II} - H_{2\,II}$.

Treibende E. M. K.	Beobachtete Stromstärke	Berechnete Stromstärke nach eigener Formel	Fehler derselben	Berechnete Stromstärke Gemeinsame Formel	Fehler derselben	Berechnete Stromstärke Formel für die entgegengesetzte Kraft	Abweichung
+ Kräfte Kette wird geladen		$i = -0{\cdot}09 + 462.e$		$i = +0{\cdot}028 + 455e$		$i = +0{\cdot}01 + 454.e$	
+ 0·0000	+ 0·00	— 0·09	— 0·09	0·028	+ 0·028	+ 0·01	+ 0·01
+ 0·0032 Volt	1·42	1·39	— 0·03	1·48	+ 0·06	1·46	+ 0·04
0·0063	2·87	2·82	— 0·05	2·89	+ 0·02	2·86	— 0·01
0·0094	4·26	4·25	— 0·01	4·30	+ 0·04	4·27	+ 0·01
0·0125	5·77	5·68	— 0·09	5·72	— 0·05	5·67	— 0·10
0·0158	7·22	7·21	— 0·01	7·22	+ 0·00	7·17	— 0·05
0·0191	8·70	8·73	+ 0·03	8·72	+ 0·02	8·66	— 0·04
0·0223	10·21	10·21	+ 0·00	10·18	— 0·03	10·11	— 0·10
0·0256	11·67	11·73	+ 0·06	11·68	+ 0·01	11·61	— 0·06
0·0289	13·16	13·26	+ 0·10	13·18	+ 0·02	13·10	— 0·06
0·0322	14·68	14·78	+ 0·10	14·68	+ 0·00	14·60	— 0·08
0·0355	16·23	16·31	+ 0·08	16·18	— 0·05	16·09	— 0·14
0·0388	17·78	17·83	+ 0·05	17·68	— 0·10	17·59	— 0·19
0·0422	+ 19·37	— 19·40	+ 0·03	19·23	— 0·14	+ 19·13	— 0·24
— Kräfte Der Kette wird Strom		$i = +0{\cdot}01 + 454.e$				$i = -0{\cdot}09 + 462.e$	
entzogen 0·0000 Volt	— 0·00	+ 0·01	+ 0·01	0·028	+ 0·028	— 0·09	— 0·09
+ 0·0031	1·49	1·39	— 0·10	1·38	— 0·11	1·52	+ 0·03
0·0062	2·94	2·80	— 0·14	2·79	— 0·15	2·95	+ 0·01
0·0093	4·30	4·21	— 0·09	4·20	— 0·10	4·38	+ 0·08
0·0124	5·73	5·62	— 0·11	5·61	— 0·12	5·82	+ 0·09
0·0154	7·08	6·98	— 0·10	6·98	— 0·10	7·20	+ 0·12
0·0184	8·46	8·34	— 0·12	8·35	— 0·11	8·59	+ 0·13
0·0214	9·71	9·70	— 0·01	9·71	+ 0·00	9·98	+ 0·27
0·0244	11·05	11·07	+ 0·02	11·07	+ 0·02	11·36	+ 0·31
0·0273	12·38	12·38	+ 0·00	12·39	— 0·01	12·70	+ 0·32
0·0303	13·68	13·75	+ 0·07	13·76	+ 0·08	14·08	+ 0·40
0·0333	15·02	15·11	+ 0·09	15·12	+ 0·10	15·47	+ 0·45
0·0362	16·31	16·42	+ 0·11	16·44	+ 0·13	16·81	+ 0·50
0·0392	— 17·60	+ 17·79	+ 0·19	17·81	+ 0·21	— 18·20	+ 0·60

Tabelle 6. Reversibilitätsbestimmung der Gaskette. Element H_{III}—O_{III}.

Treibende E. M. K. in Volt	Beobachtete Stromstärke	Berechnete Stromstärke (eigene Formel)	Fehler derselben	Berechnete Stromstärke (Gemeinsame Formel)	Fehler derselben	Berechnete Stromstärke (Formel für die entgegengesetzte Kraft)	Abweichung
Positive Kräfte (Kette wird geladen)							
+ 0·0000	0·00	+ 0·031	+ 3.10^{-2}	+ 0·008	+ 1.10^{-2}	— 0·019	— 1.10^{-2}
0·0032	1·40	1·43	+ 3	1·43	+ 3	1·42	+ 2
0·0063	2·80	1·85	+ 5	2·81	+ 1	2·80	± 0
0·0094	4·22	4·23	+ 1	4·19	— 3	4·18	— 4
0·0125	5·62	5·62	0	5·58	— 4	5·57	— 5
0·0158	7·06	7·09	+ 3	7·05	— 1	7·04	— 2
0·0191	8·52	8·57	+ 5	8·52	0	8·51	— 1
0·0223	9·97	10·00	+ 3	9·95	— 2	9·94	— 3
0·0256	11·48	11·47	— 1	11·42	— 6	11·41	— 7
0·0289	12·89	12·95	+ 6	12·89	0	12·88	— 1
0·0322	14·40	14·42	+ 2	14·36	— 4	14·35	— 5
0·0355	15·89	15·90	+ 1	15·83	— 6	15·82	— 7
0·0388	17·37	17·87	0	17·30	— 7	17·29	— 8
0·0122	18·95	18·89	— 6	18·82	— 13	18·81	— 14
0·0456	20·44	+ 20·41	— 3	+ 20·34	— 10	— 20·33	— 11
Negative Kräfte (Der Kette wird Strom entzogen)							
0·0000	0·00	— 0·009	— 1	— 0·008	— 1	+ 0·03	+ 3
+ 0·0031	1·43	1·39	— 4	1·38	— 5	1·36	— 7
0·0062	2·79	2·78	— 1	2·77	— 2	2·74	— 5
0·0093	4·17	4·16	— 1	4·15	— 2	4·13	— 4
0·0124	5·50	5·57	+ 4	5·33	+ 3	5·51	— 1
0·0154	6·91	6·88	— 3	6·87	— 4	6·85	— 6
0·0184	8·18	8·22	+ 4	8·21	+ 3	8·19	+ 1
0·0214	9·51	9·55	+ 4	9·54	+ 3	9·54	+ 3
0·0244	10·84	10·89	+ 5	10·88	+ 4	10·88	+ 4
0·0273	12·17	12·19	+ 2	12·18	+ 1	12·17	0
0·0303	13·50	13·52	+ 2	13·51	+ 1	13·51	+ 1
0·0333	14·77	14·86	+ 9	14·85	+ 8	14·86	+ 9
0·0362	16·03	16·16	+ 13	16·15	+ 12	16·15	+ 12
0·0392	17·31	17·49	+ 18	17·48	+ 17	17·49	+ 18
+ 0·0422	18·62	— 18·83	+ 21	— 18·82	+ 20	+ 18·83	+ 21

Berechnet man aus den beiden ersten Gleichungen die Differenz der Schnittpunkte mit der e-Axe, also für $i = 0$, so ist:

für positive Kräfte: $\Delta l_p = +0{\cdot}0002$ Volt
„ negative „ : $\Delta e_n = -0{\cdot}00002$ „

$$\Delta e_p - \Delta e_n = \Delta e = +0{\cdot}00022 \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung ist schon als eine gute zu bezeichnen, doch erwies sich dieselbe bei dem zweiten Versuch noch als bedeutend besser, wie Tabelle 6 und die anderen in derselben Ordnung mitgeteilten Daten zeigen.

Formel für positive Kräfte: $i = +0{\cdot}031 + 447\,e$
negative „ : $i = -0{\cdot}009 + 443\,e$
beide „ : $i = +0{\cdot}008 + 446\,e$.

Differenz der Richtungskonstanten weniger als 1 %. Durchschnittlicher Fehler für: Eigene Formel: $\delta = 0{\cdot}045$
Andere „ : $\delta = 0{\cdot}055$
Gemeinsame Formel: $\delta = 0{\cdot}049$.

Ferner wird: $\Delta e_p = -0{\cdot}0000649$ Volt
$\Delta l_n = +0{\cdot}0000203$ „

$$\Delta e_p - \Delta l_n = \Delta e = -0{\cdot}00009 \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung ist hier vorzüglich zu nennen, und da die Δe beider Versuche noch dazu nach verschiedenen Seiten fallen, dürfte mit diesen Versuchen ein einwandsfreier Beweis der Reversibilität der Groveschen Gaskette erbracht sein. Es lässt sich jedenfalls sagen, dass die Differenz der elektromotorischen Kräfte der Kette beim Laden und Entladen sicherlich erheblich kleiner als 0·02 % der elektromotorischen Kraft ist.

Bei den benutzten Stromstärken, die übrigens sehr klein waren (denn die grösste mit 20·41 angegebene betrug $20{\cdot}41.1{\cdot}95.10^{-9}$ A. = $0{\cdot}4.10^{-6}$ A.), erwiesen sich die Zellen dem geradlinigen Verlauf der Beobachtungen nach vermöge der sehr grossen Elektrodenfläche als durchaus unpolarisiert, nur bei den grössten elektromotorischen Kräften fängt eine Polarisation eben an, merklich zu werden, d. h. die Stromstärke hinter der Kraft etwas zurück zu bleiben.

Es entspricht nun die elektromotorische Kraft der Gaskette dem niedrigsten, dem Wasser zukommenden Zersetzungspunkte, der von Glaser[1]) zuerst genauer beobachtet worden ist; dieser stellt also hiernach den Zersetzungspunkt für die reversible Wasserzersetzung dar, wie

[1]) Loc. cit.

das auch aus seinem Zusammenfallen mit der Gaskette gefolgert worden ist. Nun zeigt aber das Wasser noch einen zweiten Zersetzungspunkt bei einer Spannung von 1·67—1·68 Volt, der zuerst genau von Helmholtz[1]) bestimmt worden ist. Aus der Reversibilität des einen Zersetzungspunktes folgt aber mit Sicherheit die Irreversibilität des anderen. Es wird also ein Nachweis, dass es sich bei dem Vorgang bei einer Spannung von 1·67 Volt sicherlich nicht um einen umkehrbaren Prozess der Wasserbildung aus den beiden Gasen H_2 und O_2 handelt, gleichzeitig rückwärts die Reversibilität des Gaselements noch sicherer erscheinen lassen.

Diesem Zwecke ist der folgende Abschnitt gewidmet.

14. Über die Irreversibilität des zweiten Wasserzersetzungspunktes.

Die Untersuchungen Le Blancs[2]) haben gezeigt, dass dieselben Gleichungen, welche nach Nernst für die elektromotorische Kraft galvanischer Kombinationen gelten, ganz ebenso auch für die entgegengesetzten Vorgänge von Polarisation und Elektrolyse Gültigkeit besitzen. Bestimmt man z. B. die Zersetzungsspannung des Wassers, so muss man dabei einen der elektromotorischen Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette entsprechenden Zersetzungspunkt finden. Das Vorhandensein eines solchen ist, wie erwähnt, zuerst von Glaser[3]) experimentell nachgewiesen und vom Verfasser[4]) ebenfalls gefunden worden. Der andere von Helmholtz und namentlich von Le Blanc bei den verschiedenartigsten sauren und alkalischen Lösungen gefundene Zersetzungspunkt kann also, da er jedenfalls der Wasserzerlegung entspricht, nur einem irreversibeln Vorgange seinen Ursprung verdanken; da ein und derselbe Vorgang nur einen einzigen Wert der maximalen Arbeit und also auch der elektromotorischen Kraft ergeben kann. In der That nehmen wir mit Nernst[5]) an, dass der zweite Wasserzersetzungspunkt der Entladungspunkt der Hydroxylionen ist, die alsdann in nicht umkehrbarer Weise sehr schnell in Sauerstoff und Wasser zerfallen nach der Gleichung:

$$4\,OH = O_2 + 2\,H_2O.$$

Eine Bestimmung des Temperaturkoëffizienten dieses zweiten Wasserzersetzungspunktes zeigt auch wirklich, dass die nur für reversible Vorgänge gültige Gleichung:

$$E - Q = T\frac{dE}{dT},$$

hier durchaus nicht erfüllt ist.

[1]) Wied. Ann. **34**, 737. — Gesammelte Abhandl. **3**, 267.
[2]) Diese Zeitschr. **8**, 299 (1891) und **12**, 333 (1893).
[3]) Loc. cit. [4]) Loc. cit. [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1547.

Die einzige bisher ausgeführte Bestimmung des zweiten Wasserzersetzungspunktes bei höherer Temperatur fand sich in einem allerdings zu einem anderen Zweck angestellten Versuche von Danneel[1]), wo sich der Zersetzungspunkt bei einer Temperatur von 109° zu 1·2 Volt ergiebt. Nehmen wir ihn bei 18° zu 1·67 Volt an, so ergiebt sich:

$$\frac{dE}{dT} = -0{\cdot}0052 \text{ Volt.}$$

Ich habe dann selbst Bestimmungen desselben unternommen, indem ich die Depolarisation einer bis zu starker Wasserzersetzung bei 100° polarisierten Gaskette verfolgte. Da es sich nur um eine rohe Probe auf die Gültigkeit der obigen Gleichung handelt, führe ich nur einen Versuch an, bei welchem der Spannungsabfall folgendermassen verlief:

Tabelle 7 (Fig. 2).

Zeit			Spannung
11 Stdn.	47 Min.	50 Sek.	1·2324
	48	15	1·2232
		50	1·2144
	49	50	1·2052
	56	45	1·2007
12	3	40	1·1982
	7	10	1·1964
	11	—	1·1946
	14	30	1·1928
	19	35	1·1902
	23	50	1·1877
	29	50	1·1835
	35	—	1·1792
	39	20	1·1751
	43	30	1·1709
	47	25	1·1667

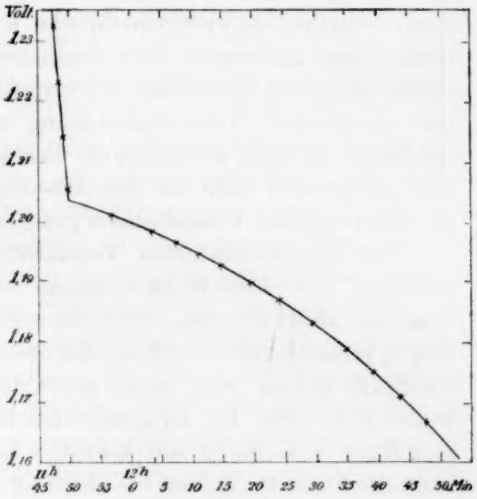


Fig. 2

Daraus bestimmt sich:

$$E = 1{\cdot}203 \text{ Volt bei } 100°,$$

woraus sich:

$$\frac{dE}{dT} = -0{\cdot}0057 \text{ Volt}$$

ergiebt in genügender Übereinstimmung mit dem Danneelschen Werte.

Berechnet man mit Hilfe der Bildungswärme des Wassers (67520 Kal. für 1 g-Molekel) und der Gleichung:

$$E - Q = T\frac{dE}{dT}$$

dem Temperaturkoëffizienten, so erhält man:

[1]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1897.

$$\frac{dE}{dT} = \frac{1{\cdot}67 - 1{\cdot}46}{273 + 18} = +0{\cdot}00072 \text{ Volt},$$

also einen Wert, der nicht nur der Zahl, sondern auch dem Vorzeichen nach von dem thatsächlich gefundenen völlig abweicht, so dass hierdurch mit Sicherheit bewiesen ist, dass der zweite Wasserzersetzungspunkt zweifellos nicht dem reversibeln Vorgange der Wasserzerlegung entsprechen kann.

15. Der Wert der elektromotorischen Kraft der Gaskette ist sicherlich höher, als er bisher angenommen wurde.

Die Langsamkeit, mit der sich die Sättigung der Elektroden vollzieht, wofür die Messungen über die Übereinstimmung verschiedener gleichartiger Elektroden ein beredtes Zeugnis ablegen, kam auch bei dem Versuche, die elektromotorische Kraft der Wasserstoff—Sauerstoffkette genau zu messen, aufs deutlichste zum Ausdruck und vereitelte bisher völlig die Erreichung des ursprünglichen Zweckes der Arbeit, indem die gewählte Versuchsanordnung einerseits für Versuche von mehrwöchentlicher Dauer die völlige Reinheit der Gase nicht mehr gewährleistete und andererseits nicht für das Arbeiten bei höheren Temperaturen, das zur Abkürzung der Versuchsdauer geeignet gewesen wäre, eingerichtet war.

Bei mehrwöchentlicher Versuchsdauer ist es vielleicht schon bedenklich, die Gaselektroden gegen die Aussenwelt nur durch einen Glashahn abzuschliessen, und noch weit nachteiliger musste bei derartig langen Versuchen der Verschluss des oberen Zuleitungsrohres durch Guttaperchakitt werden (siehe weiter unten die Beschreibung der grossen Elektroden Seite 754). Bei der grossen Leichtigkeit, mit der namentlich Wasserstoffgas sich durch die kleinsten Undichtigkeiten drängt, erschien namentlich der Druck und die Reinheit dieses Gases sicherlich nicht auf Wochen hinaus garantiert, zumal eine Prüfung der Elektroden auf ihre völlige Dichtigkeit während eines Versuches unmöglich war. Ein Versuch, bei 40° zu arbeiten, wo der Verlauf der Einstellung jedenfalls ein beträchtlich schnellerer sein musste, scheiterte an dem Umstande, dass schon unterhalb dieser Temperatur die Guttaperchadichtung des Elektrodenhalses weich und undicht wurde. Der Versuch, auf diesem Wege zu einer genauen Bestimmung der Groveschen Gaskette zu gelangen, musste also völlig aufgegeben werden, dagegen haben die grossen Gaselektroden zur Feststellung der erreichbaren Übereinstimmung zwischen gleichartigen Elektroden und zum Nachweise der Reversibilität der Gaskette vorzügliche Dienste geleistet. Vor allen Dingen aber war mit ihnen der Beweis möglich, dass die bisher gemessenen Werte der elek-

tromotorischen Kraft sicherlich nur untere Grenzen des wirklichen Wertes sind, wodurch die im Anschluss an Smales Messungen angestellten Überlegungen völlig bestätigt werden. Smales höchste Werte werden in der That nicht unerheblich überschritten, wie die folgenden Beobachtungen zeigen.

Tabelle 8.

Element $H_{II} - O_{II}$ bei 25·0° H_2SO_4 0·1 Äquiv.

Zeit	H_{II} gegen Normalelektrode a.	H_{II} gegen Normalelektrode b.	O_{II} gegen Normalelektrode a.	O_{II} gegen Normalelektrode b.	E (a.)	E (b.)	E direkt gemessen
Uhr nachm.							
3. Nov. 9 10	43222	43195	0·66869	0·65924	1·09091	1·09119	1·0900
3. „ 3 4	43237	43260	0·65957	0·66070	1·09194	1·09330	1·0927
4. „ 5 6	0·43290	0·43271	0·66392	0·66469	1·09682	1·09740	1·0970
6.	44521?	44309	0·65470?	0·65098	1·09991?	1·09407	1·0928
7.	43303	43282	0·66046	0·66050	1·09349	1·09332	1·0937
8.	43333	43278	0·66704	0·66717	1·10037	1·09995	1·1003
9.	43374	43351	0·66837	0·66867	1·10211	1·10218	1·1024
19.	43380	43308	0·67053	0·67057	1·10433	1·10365	1·1046

Das Element, das am 24. Oktober mit den Gasen beschickt war, hatte schon am 3. November eine elektromotorische Kraft, die bedeutend grösser ist als die von Smale bei Säuren gefundenen Werte. Von da an geht der Anstieg der Spannung nur noch sehr langsam vorwärts. Am 5. und 6. ist der regelmässige Gang durch Druckänderung unterbrochen worden, doch ging der Anstieg in den nächsten Tagen noch deutlich weiter. Schliesslich sank dann nach Passieren eines Maximums von 1·106 Volt die elektromotorische Kraft sogleich wieder langsam und zeigte so, dass leider die Apparate für die lange Versuchsdauer nicht genügend dicht hielten. Es ergab sich aber jedenfalls, dass auch in saurer Lösung selbst Smale höchste bei Basen gefundenen Werte sicher überschritten werden, dass also der Endzustand der Elemente bei Smale noch nicht erreicht war.

Dieser Einwand trifft gleichermassen alle übrigen bisher ausgeführten Messungen von Gaselementen, und es wird besonderer Vorsichtsmassregeln bedürfen, um überhaupt zu einer genauen Bestimmung von Gasketten zu gelangen.

Ich betrachte auch den von mir gefundenen höchsten Wert bisher nur als eine untere Grenze. Zwar hat Smale seinen übrigen Zahlen ähnliche Werte auch durch vorheriges elektrolytisches Beladen der Elektroden mit Gasen bekommen, aber auch dort ist nirgends der Beweis erbracht, dass es sich um vollständige Sättigungen der Elektroden handelte, denn der Spannungsabfall auf den normalen Wert vollzog sich

bei ihm in kurzer Zeit und lässt daher auf eine nur wenig in die Tiefe gedrungene Beladung schliessen. Schliesslich erübrigt es noch, im Anschluss an die mit den Gaselementen gemachten Erfahrungen den interessanten Versuch Bodländers[1]) zu besprechen, aus der Einstellungsgeschwindigkeit der Groveschen Gaskette Schlüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserbildung aus den beiden Gasen Wasserstoff und Sauerstoff zu ziehen.

Es ist sicherlich ein höchst interessantes und wichtiges Problem, festzustellen, ob die Wasserbildung aus den gasförmigen Komponenten eine monomolekulare oder eine bimolekulare Reaktion ist; ob sie nach der Gleichung: $2H + O = H_2O$
oder: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$
erfolgt. Bodländer behandelt gerade dieses Problem und sucht die Versuche Glasers über die Erholungsgeschwindigkeit einer durch Stromentziehung geschwächten Gaskette dazu zu verwerten. Abgesehen davon, dass der Endwert der elektromotorischen Kraft, welcher Atmosphärendruck der Gase entspricht, aller Wahrscheinlichkeit nach noch nicht erreicht ist, glaube ich in der beobachteten Erholungserscheinung viel weniger eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes, als einen Gasmangel in der Oberfläche der Elektroden sehen zu müssen, welcher durch Diffusion von Gas aus dem damit gesättigten Elektrolyten und aus den tieferen Elektrodenschichten wieder beseitigt wird. Für diese Erklärung scheint mir vor allen Dingen die grössere Erholungsgeschwindigkeit der Wasserstoffelektrode wegen der grösseren Diffusionsfähigkeit dieses Gases zu sprechen, ferner aber dürfte auch der neben einer eventuell vorhandenen Gleichgewichtsverschiebung sicherlich verlaufende Diffusionsvorgang die Erholungsfunktion der Gaskette derartig ändern, dass mir direkte Schlüsse hieraus auf den Reaktionsmechanismus der Wasserbildung vorläufig ausgeschlossen erscheinen.

16. Beschreibung der Apparate und der Versuchsanordnung.

Obgleich die ausgeführten Messungen gerade das ursprünglich gesteckte Ziel, die Messung der elektromotorischen Kraft der Groveschen Gaskette, nicht erreicht haben, sondern bisher nur zur Orientierung über die vorliegenden Schwierigkeiten dienen konnten, so möge doch die Beschreibung der einzelnen Apparate, sowie des gesamten Aufbaues erfolgen, da die Apparate zum grössten Teil noch zu den weiteren Untersuchungen dienen sollen, und da auch zur Beurteilung der in

[1]) Über langsame Verbrennung: Sammlung chemisch-techn. Vorträge **3**, 410ff.

dieser Arbeit mitgeteilten Resultate eine Beschreibung der Apparate von Wert sein dürfte.

1. Der Zersetzungsapparat zur elektrolytischen Herstellung der reinen Gase (Fig. 3).

Zur Herstellung der Gase diente ein dem Hofmannschen Vorlesungsapparat zur Demonstration der Wasserzersetzung sehr ähnlicher Apparat, der sich von letzterem hauptsächlich nur durch Anbringung eines Hahnes im Steigrohr unterscheidet, wodurch ein Anschluss des Apparates an die Luftpumpe ermöglicht wird. An den Ableitungsröhren sind vor den Hähnen Schliffstücke zur Verbindung mit den weiteren Apparaten angebracht. Als Zersetzungsflüssigkeit wird eine möglichst gutleitende Lösung, wenn möglich desselben Elektrolyten genommen, welcher auch in den herzustellenden Gaselementen vorhanden ist. Der Abstand der Elektroden ist absichtlich ziemlich gross gewählt, um Strömungen in dem Bogen des *U*-Rohres möglichst auszuschliessen, da durch diese der schon durch die Diffusion bedingte Transport von gelöstem Gas aus einem Schenkel in den anderen sehr erhöht werden kann. Aus den von Hüfner bestimmten Diffusionskoëffizienten von Wasserstoff und Sauerstoff berechnet sich, dass in reinem Wasser zwischen den Gasdruckgrenzen von 760 mm einerseits und 0 andererseits pro Tag durch den Querschnitt q qcm und die Länge l cm die Volumina:

$$v_H = 0{\cdot}09\,\frac{q}{l}\text{ ccm},$$

$$v_O = 0{\cdot}05\,\frac{q}{l}\text{ ccm}$$

diffundieren. Nehmen wir nun in dem Zersetzungsapparat eine wirbelfreie Strecke von 5 ccm an, so sind die bei dem in meinem Apparat vorliegenden Querschnitt von ca. 5 qcm durch reine Diffusion pro Tag von einer Seite zur anderen transportierten Gasmengen kleiner als 0·1 ccm, gegenüber der durch Elektrolyse während dieser Zeit erzeugten Gasmengen also jedenfalls sehr klein. Möge die Menge nun aber auch durch die schon wegen der Änderungen des spezifischen Gewichtes im Elektrolyten doch nicht ganz zu vermeidenden Strömungen erheblich grösser ausfallen, so sind doch zur Beseitigung dieser Spuren sichere Vorkehrungen getroffen. Die Höhe des zur Zersetzung dienenden *U*-Rohres ist ziemlich gross genommen (40 cm), um schon im Apparat selbst ein möglichst vollständiges Absetzen der Flüssigkeitströpfchen zu ermöglichen und ein Hinüberreissen grösserer Mengen in die vorgelegten *U*-Röhren und die Gasometer zu vermeiden.

2. Die grossen Gaselektroden.

Die Elektrodengefässe besassen die Form der Fig. 4. Der untere Teil eines solchen Gases, ein becherglasartiges, aber ziemlich dickwandiges Gefäss, besitzt einen eingeschliffenen Aufsatz, der oben eine Öffnung für die Zuleitungen und den Träger der Elektroden hat, und an welchen ein Ansatzrohr mit Hahn zum Einführen des Gases angeschmolzen ist. Am Unterteil ist seitlich unten ein aufsteigendes Ansatzrohr mit sogenanntem Luftfang angebracht, der hier als Diffusionswiderstand dient. Mittels dieser Ansatzrohre können zwei grosse Gaselektroden zu einem Elemente vereinigt werden. Jedes dieser Elektrodengefässe enthielt nun 8—11 Einzelelektroden, welche sich hängend an einem *T*-förmigen Träger befanden, dessen senkrechter Schenkel durch die obere Öffnung dieses Gefässes ragte.

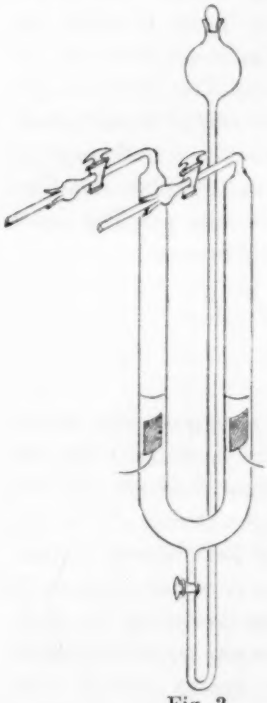


Fig. 3.

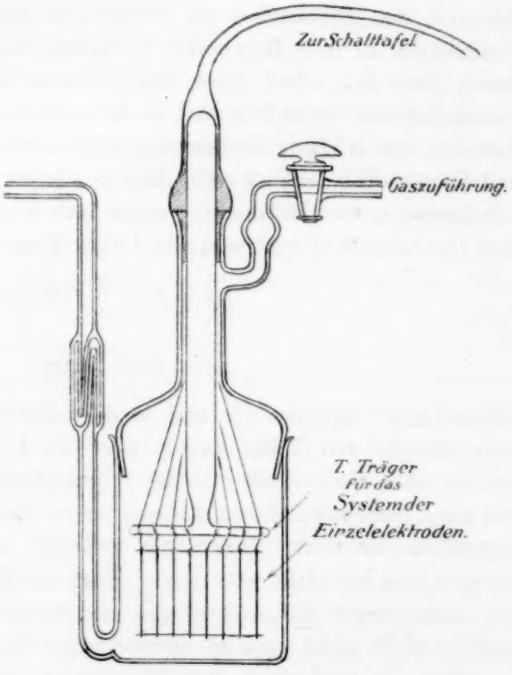


Fig. 4.

Als Material für die Einzelelektroden diente Platinfolie, und zwar allerdünnste von W. C. Heräus in Hanau gelieferte 0·0025 mm dicke Stücke von 5×6 cm Grösse; denn gerade bei ganz dünnen Stücken liess sich am ersten eine genügend vollständige Sättigung und die Be-

seitigung alter Polarisationen hoffen. Dass trotz dieses dünnen Materials der Ausgleich der Elektroden so sehr viel Zeit braucht (vgl. die Versuche auf S. 728), ist ein sprechender Beweis für die ausserordentliche Langsamkeit, mit der sich bei gewöhnlicher Temperatur Diffusionsvorgänge in festen Körpern vollziehen und wohl auch für die Hartnäckigkeit, mit der alte Polarisationsreste festgehalten werden. An diese $^1/_{400}$ mm dicken Folien war je ein 0·1 mm dicker Platindraht als Ableitung geschweisst. Um den sehr dünnen und demgemäss schwierig zu handhabenden Blättchen die nötige Stabilität zu verleihen und dieselben vor gegenseitiger Berührung zu schützen, war jeder Einzelelektrode ein feiner Rahmen aus dünnen Glasfäden aufgeschmolzen, der auf der einen Fläche die vier Seiten des Rechtecks, auf der anderen dessen Diagonalen bildete (Fig. 5). Die dünnen Zuleitungsdrähte bildeten jeder eine Schlinge um das horizontale Stück des Glasträgers, an welchem die Elektroden hingen, und gingen dann ohne gegenseitige Berührung durch den engen Zwischenraum um den vertikalen Glasstab herum nach aussen.

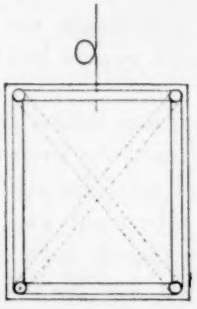


Fig. 5.

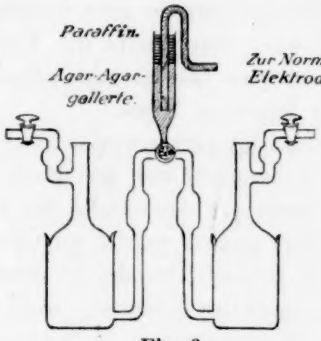


Fig. 6.

Dort war an jedem Platindraht ein dünner, umsponnener Kupferdraht gelötet; diese letzteren wurden dann zu einem kleinen Kabel vereinigt und gingen zu einer Schalttafel aus Paraffin, auf welcher jeder Einzelelektrode ein eigenes Quecksilbernäpfchen entsprach. Da die sehr nahe hintereinander befindlichen Einzelelektroden noch stark pendelten und ihre Rähmchen sich gegenseitig rieben, so wurden die Ecken der Elektroden noch unter sich durch dünne Glasfäden verbunden, wodurch die sämtlichen Einzelelektroden eines jeden Gefässes zu einem Komplex vereinigt wurden. Nachdem eine grosse Elektrode auf diese Weise zusammengesetzt war, wurde ein Teil der Platten mit Lummer-Kurlbaumscher Platinierungsflüssigkeit dünn mit Platinschwarz überzogen. Danach wurden die Elektroden gewässert, das destillierte Wasser häufig

gewechselt, und schliesslich wurden die Gefässe mit einer neuen Füllung zwei Monate sich selbst überlassen, um eine möglichst weit gehende Reinigung zu erreichen.

3. Die Gaselemente und deren Verbindung mit der Normalelektrode.

Von den so hergestellten sieben grossen Elektroden wurden vier, H_{I} bis H_{IV}, zu Wasserstoffelektroden, und drei, O_{I} bis O_{III}, zu Sauerstoffelektroden bestimmt und die Elektroden I, II und III zu drei Gaselementen vereinigt. Dazu wurden dieselben mit ihren unteren Ansatzröhren an zwei Röhren eines Dreiweghahnes angeschmolzen, dessen dritte Röhre einen Ansatz trug, der zur Verbindung mit der Normalelektrode diente (Fig. 6). Die einzelne Wasserstoffelektrode H_{IV} erhielt nur einen Hahn zur Verbindung mit der Normalelektrode. Dem ursprünglichen Plane gemäss wollte ich nicht nur die Gaselemente selbst, sondern auch den Verlauf der Einzelpotentiale gegen das konstante Potential einer Ostwaldschen Normalelektrode messen, und zwar sollte die Verbindung mit der Normalelektrode eine derartige sein, dass einerseits Diffusion vermieden war, andererseits die Verbindung unabhängig von dem in den Gaselektroden herrschenden Druck hergestellt werden konnte. Dies geschah in folgender Weise.

Nachdem das vorher evakuierte Element mit dem luftfrei gemachten Elektrolyten beschickt war, was durch das Ansatzrohr des Dreiweghahnes geschah, wurde das Ansatzrohr mit heisser und möglichst steifer Agar-Agar-Gallerte gefüllt, welche an Chlorkalium 0·1-normal war, wie die Lösung der Normalelektrode; in diese Gallerte tauchte dann ein ebenfalls damit gefülltes Glasrohr, welches mit dem zur Normalelektrode führenden Gummischlauch in Verbindung stand. Die Oberfläche der Gallerte in dem Ansatzrohr des Dreiweghahnes wurde mit geschmolzenem Paraffin übergossen. Nach dem Erkalten konnte alsdann auch bei gutem Vakuum in den Elektrodengefässen ruhig der Hahn geöffnet werden, ohne dass ein Eindringen von Gallerte in die Elektrodengefässe stattfand. Diese Art von Verbindungen scheint sich für niedere Temperaturen einigermassen zu bewähren, hielt aber schon bei 35° nicht mehr Stand, so dass mir einmal durch unvorsichtiges Öffnen des Hahnes von H_{IV} diese Elektrode verunreinigt wurde.

4. Versuchsanordnung.

In Fig. 7 ist die Zusammenstellung der zur Herstellung der Gaselektroden gebrauchten Apparate schematisch wiedergegeben.

Von dem Zersetzungsapparat ausgehend, passieren die Gase zunächst

je ein U-Rohr mit Glaswolle, um mitgerissene Flüssigkeitströpfchen zurück zu halten, und treten dann in die zur Ansammlung eines genügenden Gasvorrats dienenden Glasgasometer. Von dort durchstreichen sie wiederum ein U-Rohr mit Glaswolle und dann langsam eine 30 cm lange, dicht gestopfte Schicht von stark platiniertem Asbest. In dieser wird eine eventuell vorhandene kleine Menge des anderen Gases [Spuren Sauerstoff im Wasserstoff und umgekehrt] durch Wasserbildung vernichtet, ein Vorgang, der sich an den platinierten Platinflächen der Elemente zwar auch vollziehen würde, der aber dort jedenfalls eine weitere Verzögerung des an sich schon so äusserst langsamen Einstellungsprozesses der Elektroden bedingen müsste. Ferner werden an dem platinierten Asbest auch Spuren von Ozon, die in dem elektrolytischen Sauerstoff vorhanden sind und wegen des grösseren Energieinhalts dieses Gases eine zu hohe elektromotorische Kraft bedingen könnten, zerstört. Erst dann gelangten die Gase an die Elektrodengefässe, vor welchen sich ausserdem noch Quecksilbermanometer zur Bestimmung der Druckdifferenz gegen die Aussenwelt und ein Differenzialmanometer mit Wasserfüllung befinden. Letzteres diente dazu, sich von der Druckgleichheit in den beiden Elektroden eines Elements überzeugen zu können, ehe der dieselben verbindende Hahn geöffnet wird, da anderenfalls ein Strömen des Elektrolyten stattfinden würde. Weiterhin schloss sich an das Röhrensystem eine Rapssche automatische Quecksilberluftpumpe an. Die Verteilung der Hähne war derart getroffen, dass jede Elektrode für sich evakuiert und auch für sich gefüllt und mit dem Manometer in Verbindung gesetzt werden konnte. Die Elektrodengefässe befanden sich in einem grossen Thermostaten mit elektrischer Regulierung nach Dolezalek[1]), die Normalelemente und Normalelektrode in einem grossen Wasserbad von Zimmertemperatur, so dass ihre Temperatur stets genau gemessen werden konnte.

Eine eingehendere Beschreibung der Anordnung kann, da die Durchführung der beabsichtigten Messung der Gaskette infolge der über alles Erwarten in Betracht kommenden Zeitfrage scheiterte, wohl unterbleiben. Der Weg zur weiteren Untersuchung der Wasserstoff—Sauerstoffkette ist aber nunmehr, dank den bisherigen Erfahrungen, gegeben.

Es erübrigt noch eine kurze Angabe über die elektrischen Messungen.

5. Die elektrischen Messmethoden.

Die Messung der grösseren Potentialdifferenzen geschah nach einem Kompensationsverfahren unter Anwendung zweier Widerstandssätze R_1

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 321 (1898).

und R_2, von denen der erstere 12220 Siemenseinheiten, der zweite ebensoviel internationale Ohm enthielt. Der erste Widerstandssatz war ausserdem mit Abzweigstöpseln versehen. Da die elektromotorische Kraft der Groveschen Gaskette bei Atmosphärendruck etwas höher als die des Westonnormalelements liegt, so ist es im Interesse der Genauigkeit vorteilhaft, nicht die ganze elektromotorische Kraft, sondern nur die

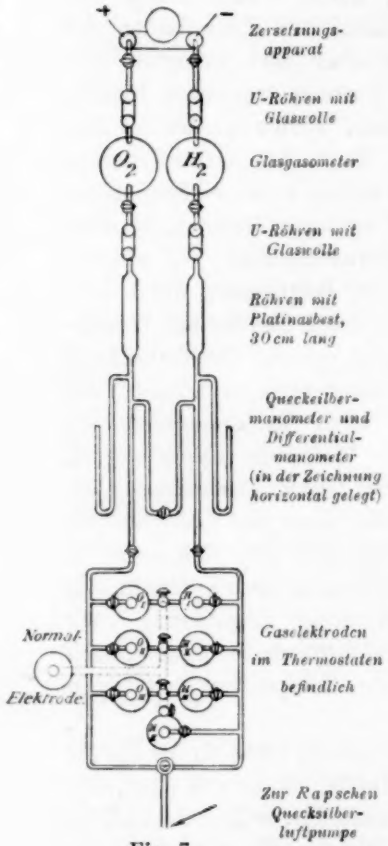


Fig. 7.

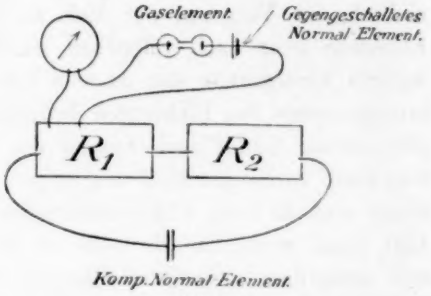


Fig. 8.

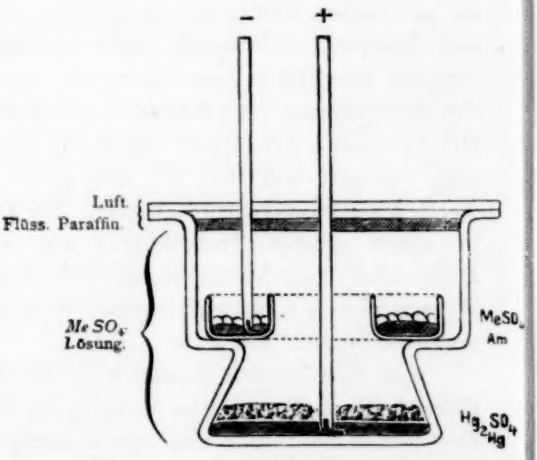


Fig. 9.

Differenz Gaskette-Westonelement zu messen, die sich leicht mit grosser Exaktheit bestimmen lässt (Fig. 8). Ebenso lässt sich ziemlich leicht die Differenz Clarkelement-Gaskette ermitteln, wodurch man eine gegenseitige Kontrolle der Messungen erhält. Auf diese Weise lässt sich alsdann der Wert der elektromotorischen Kraft der Gaskette zwischen den Werten für die beiden Normalelemente gewissermassen interpolieren. Als kompensierendes Element diente ein Weston- oder Clarkelement in

der Ausführungsform, wie ich dieselben speziell zu diesem Zwecke konstruiert und an anderem Orte[1]) beschrieben habe (Fig. 9).

Diese Elemente zeichnen sich durch einen kleinen inneren Widerstand und grosse Konstanz bei selbst beträchtlicher Stromentnahme aus.

Die an demselben Orte beschriebene Normalelektrode (Fig. 10) ist nach einem ähnlichen Prinzip konstruiert und erlaubt durch Vorhandensein zweier Elektroden die Konstanz der gebrauchten festzustellen.

Als Galvanometer diente ein d'Arsonvalinstrument von Edelmann mit einer Empfindlichkeit von $1{\cdot}95.10^{-9}$ Amp. bei 2·5 m Skalenabstand und nahe aperiodischer Einstellung.

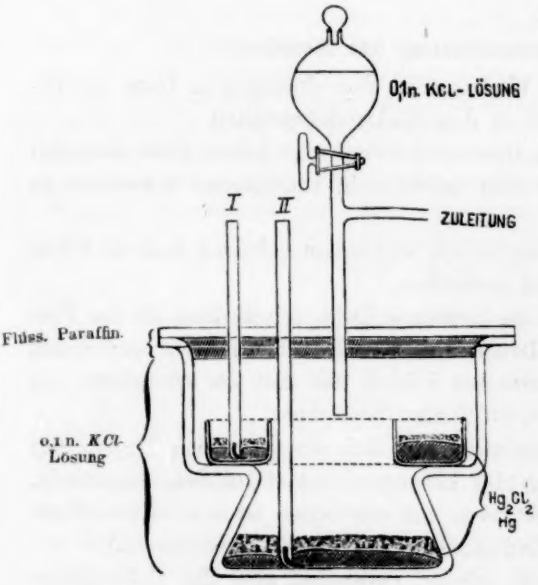


Fig. 10.

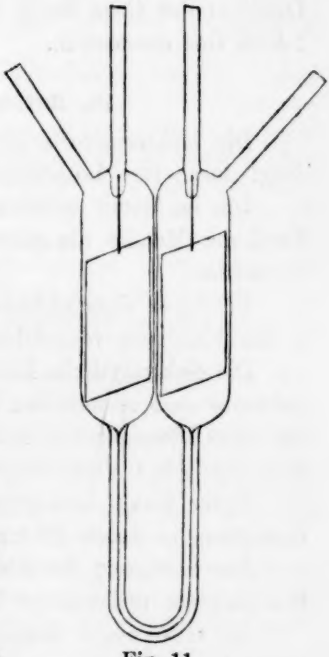


Fig. 11.

17. Plan der weiteren Untersuchung zur Bestimmung der Groveschen Gaskette.

Nachdem durch die vorliegende Untersuchung nachgewiesen ist, dass Wasserstoff- und Sauerstoffelektroden mehr als genügend definiert sind, um eine exakte Messung der Groveschen Gaskette als aussichtsvoll erscheinen zu lassen, dürfte nach den bisherigen Erfahrungen etwa die folgende

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 457 (1900).

Ausführungsform der Gasketten die Messung derselben mit ziemlicher Sicherheit gestatten. Jedes einzelne Element (Fig. 10), bestehend aus den durch eine sehr enge Kapillare verbundenen Elektrodengefässen, wird mit dem Elektrolyten beschickt, dann vor der Quecksilberluftpumpe mit den reinen Gasen gefüllt und abgeschmolzen. Die Elemente, die so gegen äussere Verunreinigungen der Gase geschützt sind, werden alsdann dauernd im Thermostaten aufbewahrt und fortlaufend gemessen.

Hat die Kapillare mit einer 0·01-norm. Säure- oder Alkalilösung etwa 1000000 Ohm Widerstand, was bei Anwendung eines empfindlichen Galvanometers zur Kompensation noch nicht zu viel ist, so würde die Diffusion der Gase durch die Kapillare in 100 Tagen noch weniger als 1 cmm Gas ausmachen.

18. Zusammenfassung der Resultate.

Die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase ist bedingt durch ihre Löslichkeit in den Elektrodenmetallen.

Die im Metall gelösten Gase sind wegen der hohen dissociierenden Kraft der Metalle als ganz oder teilweise in Einzelatome dissociiert zu betrachten.

Die Ionen einer elektromotorisch wirksamen Substanz sind als schon in der Elektrode vorgebildet anzusehen.

Die elektrolytische Lösungstension ergiebt sich alsdann als das Produkt aus dem osmotischen Druck dieser vorgebildeten Ionen und einem für jedes Lösungsmittel konstanten Faktor, den man am einfachsten als elektrolytischen Verteilungskoëffizienten bezeichnet.

Unter diesen Gesichtspunkten lässt sich die allgemeine Theorie der Gasketten, in denen Bildung des Lösungsmittels stattfindet, entwickeln.

Die Sättigung der Elektroden mit den Gasen ist ein ausserordentlich langsam verlaufender Diffusionsvorgang im Elektrodenmetall.

Die Grovesche Gaskette arbeitet reversibel, aber die elektromotorische Kraft derselben ist bei Anwendung von Gasen von Atmosphärendruck jedenfalls höher als angenommen wurde.

Die saure und die alkalische Wasserstoff—Sauerstoffkette unterscheiden sich voneinander durch den Ort der Wasserbildung, welche in dem sauren Element an der Sauerstoffelektrode, im alkalischen an der Wasserstoffelektrode stattfindet.

Der zweite Wasserzersetzungspunkt entspricht einem irreversibeln Vorgang.

Bücherschau.

Acetylene. A handbook for the student and manufacturer by Vivian B. Lewes. XXVI + 978 S. Westminster, A. Constable & Co. and New-York, The Macmillan Company. 1900. Preis 31 sh 6 d.

Der Verfasser des vorliegenden Werkes ist durch seine langjährigen Arbeiten über die Vorgänge in leuchtenden Flammen so wohl vorbereitet für seine Aufgabe, dass man von vornherein eine sachkundige und nützliche Arbeit erwarten konnte. Bei der Durchsicht des Buches werden die Erwartungen nicht nur erfüllt, sondern übertroffen; wir haben es mit einer ausgezeichneten Bearbeitung des Gegenstandes zu thun, die auf das glücklichste wissenschaftliche Genauigkeit und Strenge mit Anschaulichkeit und Frische der Darstellung vereinigt. So ist beispielsweise rühmend hervorzuheben, dass der Verfasser sich von allen Übertreibungen zu Gunsten des Acetylens als Leuchtmaterial frei hält und mit grösster Sorgfalt alle Instanzen pro und contra erörtert, die bei der Anwendung desselben in Frage kommen.

Das Buch zerfällt in zwei Teile, einen wissenschaftlichen und einen praktischen. Der erste enthält die sachgemäss und unparteiisch geschriebene Entdeckungsgeschichte des Acetylens und des Calciumkarbids und dann eine Reihe von Kapiteln über die Herstellung, die Eigenschaften und die chemischen Reaktionen des Acetylens. Der technische Teil beginnt mit einer Beschreibung der elektrischen Öfen, die zur Herstellung des Calciumkarbids dienen, und geht dann zur Schilderung der Darstellung, Eigenschaften und Verunreinigungen des technischen Karbids über. Ein langes Kapitel beschäftigt sich mit den Entwicklern, ein anderes mit den Verunreinigungen des Acetylens und deren Beseitigung. Das neunte Kapitel behandelt die Anwendung des Gases für Beleuchtung und Arbeitsleistung, das zehnte die Benutzung acetylenhaltiger Gasgemenge und das letzte endlich die Analyse des Acetylens und des Karbids und der angewendeten Rohmaterialien. Ein Anhang enthält schliesslich die gesetzlichen Bestimmungen verschiedener Länder über die Anwendung des Acetylens, einen Auszug der englischen Patentlitteratur und eine Sammlung von verschiedenen Tabellen und Zahlen, die für die wissenschaftliche und technische Arbeit mit Acetylen nützlich sind. Ein sehr vollständiges alphabetisches Inhaltsverzeichnis schliesst das Werk.

Wie man sieht, hat man es mit einer sehr umfassenden Arbeit zu thun. Sie steht überall auf einem gesunden wissenschaftlichen Standpunkte und ist andererseits praktisch im besten Sinne ausgefallen. Alles in allem ist Lewes „Acetylene" eines der anerkennenswertesten, praktisch-wissenschaftlichen Werke, die dem Berichterstatter je vorgelegen haben. *W. O.*

L'eau dans l'industrie par H. de la Coux. 496 S. Paris, Vve. Ch. Dunod. 1900.

Der Inhalt und Charakter des vorliegenden Werkes ergiebt sich aus folgender Übersicht. Es zerfällt in fünf Teile; eine allgemeine Einleitung behandelt die chemische Wirksamkeit des Wassers in der Natur und die Zusammensetzung der verschiedenen natürlichen Gewässer je nach ihrer Abstammung und ihrem Vorkommen; daran schliesst sich eine Darlegung der Löslichkeitsverhältnisse der wichtigsten in den natürlichen Wässern vorkommenden Stoffe. Dann folgt ein Teil über den Einfluss dieser Beimengungen des Wassers in der Industrie und die Beseitigung der daraus entspringenden Schädlichkeiten. Insbesondere wird das Speisewasser der Dampfkessel, die Bildung des Kesselsteines und seine Vermeidung sehr eingehend behandelt. Dann folgen entsprechende Kapitel über das in der Bleicherei, der Textilindustrie, der Seifensiederei, den Waschanstalten, der Gerberei, für Extraktionen, in der Papierfabrikation, in der Photographie, in der Zuckerindustrie, für die Gewinnung von Eis in der Darstellung von Cider, Bier und Weingeist verwendete Wasser.

Der dritte Teil behandelt die Reinigung des Wassers auf mechanischem und chemischem Wege und die dazu dienenden Apparate, der vierte die Reinigung der Abwässer und der letzte endlich die qualitative und quantitative Analyse der Wässer.

Die Behandlung des Gegenstandes ist ziemlich elementar vom chemischen Standpunkte, dagegen recht ausführlich vom technischen. Besondere Bemerkungen sind kaum zu machen. *W. O.*

Physikalische Chemie in der Medizin von H. Köppe. V + 170 S. Wien, A. Hölder. 1900. Preis M. 3.60.

Das vorliegende Buch besteht aus drei ziemlich verschiedenartigen Teilen. Der erste enthält eine kurze Darstellung der Lehre vom osmotischen Druck und der elektrolytischen Dissociation, die den gegenwärtigen Ansichten entspricht und zur Orientierung des Mediziners ganz wohl geeignet ist. Der zweite, grösste Teil besteht aus einer zusammenfassenden Darstellung der eigenen Untersuchungen des Verfassers, die sich vorwiegend auf die osmotischen Verhältnisse der Blutkörperchen beziehen. Hier ist neben manchen anregenden und brauchbaren Arbeiten und Ansichten doch auch verschiedenes enthalten, was einer eingehenden Kritik kaum Stand halten wird. Der letzte Teil ist betitelt: Beziehungen zwischen der medizinischen Wissenschaft und der physikalischen Chemie und enthält wesentlich eine geschichtliche Darstellung der Entwickelung der Osmoselehre, die von Missgriffen nicht ganz frei ist. Es wäre vielleicht besser gewesen, diesen dritten Teil als ersten zu bringen und die heutigen Theorien als natürliche Entwickelungsprodukte jener älteren Arbeiten darzustellen; dazu hätte allerdings ein etwas weiteres Ausgreifen gehört. Die ausschliessliche Beschränkung des zweiten Teils auf die eigenen Arbeiten des Verfassers nimmt dem Buche den Charakter eines orientierenden Lehrbuches, da ausserdem sehr erhebliche und wichtige Arbeiten erschienen sind, welche die Anwendung der allgemeinen Chemie in der Physiologie betreffen, und deren Erwähnung und Benutzung zur Gewinnung eines einigermassen vollständigen Bildes notwendig wäre. *W. O.*

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.